А. Г. Турчанин, М. А. Турчанин

ТЕРМОДИНАМИКА ТУГОПЛАВКИХ КАРБИДОВ И КАРБОНИТРИДОВ

MeC

$TiC_xN_yO_z$

MeC_xN_{1-x}

УДК 541.11:669.27/.29

Рецензент: докт. физ.-мат. наук, проф. *В.Е.Зиновьев*
УДК 541.11.:669.27/.29
Термодинамика тугоплавких карбидов и карбонитридов. Турчанин А.Г., Турчанин М.А. — М.: Металлургия, 1991. — 352 с.

В книге систематизированы исследования по термодинамическим свойствам тугоплавких карбидов и карбонитридов переходных металлов IV ... VI групп Периодической системы. Приведены сведения об избыточной энтальпии, теплоемкости, энтропии, энтальпии образования, термодинамических потенциелах карбидов и карбонитридов. Для соединений переменного состава впервые получены уравнения, выражающие зависимость этих свойств от тампературы и состава. Указенные свойства обсуждены с учетом природы химической связи в этих соединениях. Приведены справочные данные по термодинамике тугоплавких карбидов и карбонитридов.

Рессчитана на научных работников-материаловедов, конструкторов, технологов, металлургов. Ил.51.Табл.114. Библиогр. список: 362 назв.

Научное издание

Турчанин Анатолий Григорьевич
Турчанин Михаил Анатольевич

ТЕРМОДИНАМИКА ТУГОПЛАВКИХ КАРБИДОВ И КАРБОНИТРИДОВ

Редактор издательства **В.А.Молокова**
Художественный редактор **А.А.Якубенко**
Технический редактор **Л.С.Гладкова**
Корректор **Л.М.Зинченко**
Обложка художника **Е.Н.Волкова**

ИБ № 4057
Подписано в печать 12.11.91 Формат издения 60x90 1/16
Бумага офсетная № 2 Печать офсетная Усл.печ.л. 22,0
Усл.кр. -отт. 22,25 Уч. -изд.л. 24,82 Тираж 780 экз. Заказ 3047
Цена 8 р. 60 к. Изд. № 2341

Набрано в издательстве "Металлургия"
на НПТ оператором **Т.Ю.Смирновой**

Ордена трудового Красного Знамени издательство "Металлургия"
119857, ГСП, Москва, Г—34, 2-й Обыденский пер., д. 14

Московская типография № 9 НПО "Всесоюзная книжная палата"
при Министерстве информации и печати СССР
109033, Москва, Волочаевская ул. д. 40

Т — 2608000000 — 157 / 040 (01) — 91 119 — 90

ISBN 229-5-00575-0

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие техники высоких температур, новых интенсивных металлургических процессов, производства жаропрочных сплавов, космических исследований, атомной энергетики, промышленной высокотемпературной химии требует использования высокотемпературных материалов, наиболее распространенными из которых являются карбиды переходных металлов [1, 5]*. Эти соединения обладают высокими температурами плавления, сохраняют высокую твердость в широком интервале температур, характеризуются высоким уровнем износостойкости, термостойкости и другими традиционными характеристиками тугоплавких материалов в сочетании с весьма специфичными электро- и теплопроводностью, магнитными, огнеупорными, ядерными, термическими, химическими свойствами, что позволяет использовать карбиды и материалы на их основе не только в технике высоких температур, но и во многих областях злектроники, энергетики, машиностроения.

Перспективными материалами с еще более широким спектром свойств являются твердые растворы карбидов и нитридов переходных металлов IV и V групп Периодической системы элементов — так называемые карбонитриды. Так, карбонитрид титана уже сейчас используется как основа безвольфрамовых твердых сплавов, применяемых для изготовления режущего инструмента [2, 313]. По мере изучения свойств карбонитридов области их применения будут в дальнейшем все более расширяться. Среди новых областей применения карбидов, карбонитридов и материалов на их основе — атомная техника (конструкционные и защитные материалы), ракетно-космическая (защитные оболочки и другие детали ракет и спутников), радиоэлектроника, редиотехника, телевизионная аппаратура, электронно-счетные машины [3, 6].

К сожалению, фундаментальный справочник [126] не содержит термодинамических данных по карбидам и нитридам переходных металлов IV и V групп даже для соединений предельного состава, не говоря уже о зависимости термодинамических свойств от состава в карбидных и карбонитридных системах в широком интервале температур. Это свидетельствует о своевременности настоящей работы.

Как отмечал М.Х.Карапетьянц [17], отсутствие надежных, а нередко и вообще каких-либо сведений о свойствах веществ является серьезным тормозом развития науки и техники. Весьма ограниченна и возможность систематизации имеющегося материала, его критического анализа и научной обработки, ограниченна вследствие этого и возможность теоретических обобщений. Из всего изложенного выше очевидно, что

*) Порядок библиографических ссылок в книге оставлен в авторском варианта.

накопление новых данных по термическим свойствам веществ является весьма актуальной задачей.

Необходимо отметить, что карбиды и карбонитриды являются соединениями переменного состава. Так, карбиды переходных металлов IV и V групп Периодической системы с кристаллической решеткой типа NaCl имеют широкие области гомогенности, а карбонитриды титана, циркония, гафния, ванадия и ниобия (за исключением карбонитридов тентала) реализуются во всей области составов *Me*C – *Me*N [4].

Как показано в работах [7...10], термодинамические свойства кубических карбидов и нитридов в значительной мере зависят от состава. Этого же следует ожидать и от твердых растворов этих соединений — карбонитридов. Тем не менее в литературе освещены в основном термодинамические свойства карбидов предельного состава (с максимальным содержанием углерода) [9, 11...13] и имеются весьма разрозненные данные по исследованию концентрационной зависимости таких термодинамических свойств, как энтальпия, теплоемкость и других избыточных функций. Сведения о термодинамических свойствах карбонитридов переходных металлов IV и V групп в научной литературе вообще отсутствуют.

Сложившееся положение сдерживает развитие и расширение областей применения карбидов и карбонитридов, тем более что на практике карбиды получают с той или иной (почти всегда разной) степенью дефектности подрешетки углерода [333, 334]. Отклонение от стехиометрии наблюдается также в технологических процессах получения материалов на основе карбидов [330...332]. В связи с этим проблема непрерывной термодинамической аттестации карбидов не только по температуре, но и по составу является одной из узловых проблем в материаловедении карбидов.

Как показывают исследования последних лет, эксплуатационные свойства карбонитридов также в значительной мере зависят от их состава (соотношения в них углерода и азота)

В заключительной главе настоящей работы обширный экспериментальный материал, полученный автором и накопленный в мировой литературе, обсужден с учетом природы химической связи в соединениях.

В приложении приведены таблицы основных термодинамических свойств веществ и реакций их получения.

Современные химики и металлурги часто пользуются термодинамическими расчетами, в связи с чем испытывают потребность в данных по термодинамическим свойствам веществ. Обычно термодинамические данные характеризуются значительным разбросом значений, что затрудняет выбор наиболее надежных величин. Поэтому в настоящей работе большое внимание уделено обобщению результатов исследований термодинамических свойств и надежной статистической аттестации экспериментальных данных.

Глава 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРОБЛЕМА СОЗДАНИЯ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Реализация современных технических идей часто требует от используемых при этом материалов весьма неожиданного сочетания свойств. Требования к материалам повышаются вследствие непрерывного повышения рабочих температур, давлений, скоростей, агрессивного воздействия внешних сред, облучений и т.д.

Все это требует зачастую отказа от традиционно используемых материалов типа различных сталей и сплавов, эксплуатационные ресурсы которых можно считать уже исчерпанными, и создания материалов, обладающих сложным комплексом физических, химических, механических и других свойств, удовлетворяющих перечисленным выше условиям. При этом если традиционные материалы совершенствовались тысячелетиями вплоть до настоящего времени, то новые материалы часто создаются в кратчайшие сроки [19]. Тем не менее разработка новых материалов сопряжена с длительным, трудоемким и дорогостоящим экспериментированием [20]. При этом чаще всего оно осуществляется довольно примитивно: путем случайного выбора, методом подобия, путем экстраполяции или интерполяции и т.п. Такой эмпирический метод, как показал Капица [21], имеет свои естественные границы. В самом деле, нам известно около 100 элементов, которые образуют сплавы. Для описания свойств элементов потребуется около 100 страниц текста, для описания свойств их бинарных сплавов — около 10 тысяч страниц, описание свойств тройных сплавов будет занимать миллионы страниц. Таким образом, описание тройных сплавов является, по существу, предельной возможностью. По этой причине проблема направленного синтеза сплавов с заданными свойствами — одна из центральных проблем современной науки. Она вызвала к жизни новую область науки — материаловедение, задачей "максимум" которой является разработка теории, позволяющей по заданному комплексу физических, химических и технических свойств материала предсказать его химический состав, методы получения, режимы обработки и т.п., т.е. всю информацию, которая необходима для его производства и которая в дальнейшем определяется термином "технология" (рис. 1) [20].

Зависимость "технологии" от свойств не является однозначной: например, достичь определенной твердости материала можно многими технологическими приемами — изменением состава, методов получения, применением различных методов термической обработки. Поэтому удобнее рассматривать обратную функциональную связь (Ф): свойств от технологии, которая является однозначной. Следует отметить, что методы предсказания функции Ф развивались по мере накопления экспериментального материала и углубления представлений о природе

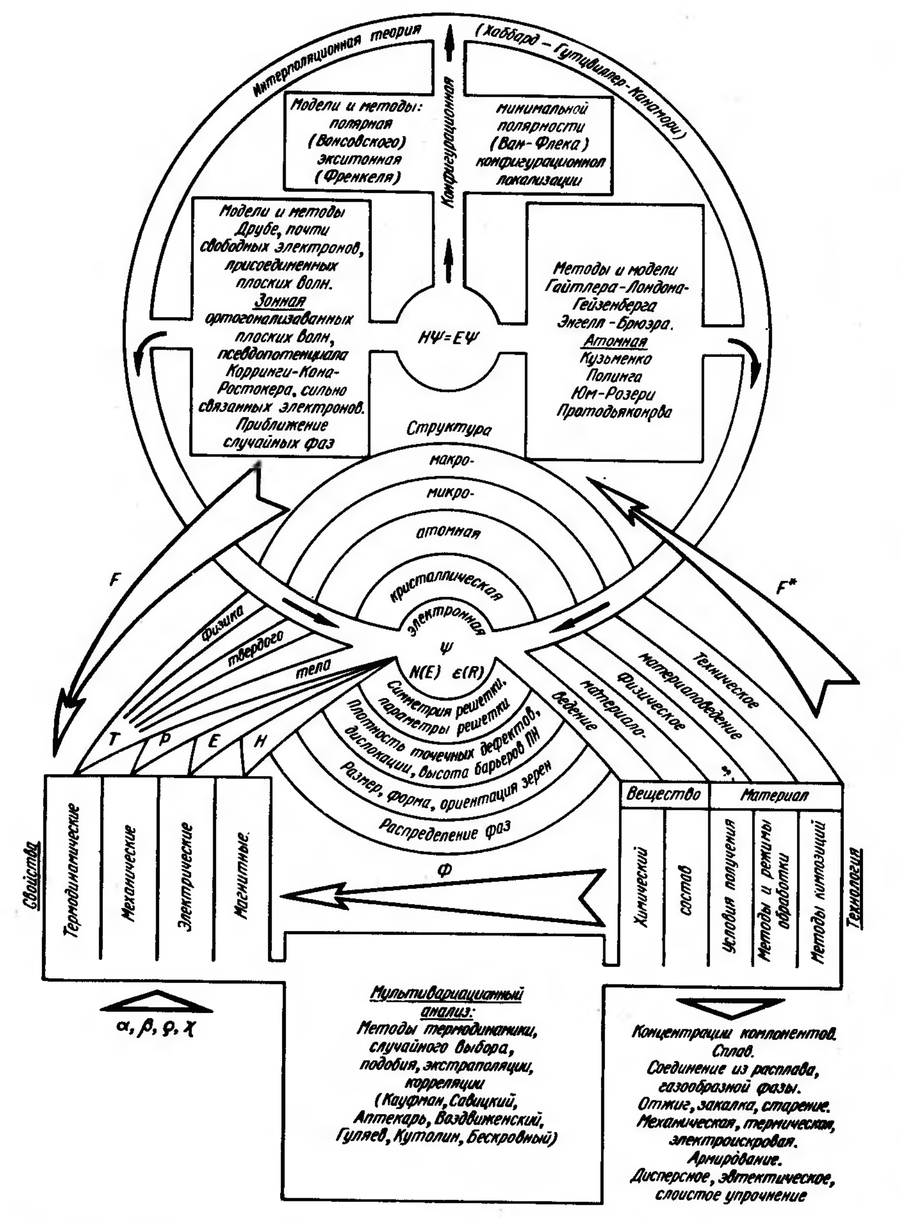


Рис. 1. Принципы прогнозирования свойств материалов [20]

вещества. Так, постепенно примитивные ассоциативные принципы, связывающие свойства материалов с их внешними признаками, были заменены более совершенными принципами корреляции между свойствами исходных веществ и их композитов.

Итогом развития этих идей было создание техники так называемого мультивариационного анализа, который предусматривает отыскание ограниченного числа параметров, через которые могут быть выражены свойства материала. В этом отношении следует отметить успехи прогнозирования возможных химических соединений с помощью ЭВМ, достигнутые школой чл.-корр. АН СССР Е.М.Савицкого [22, 23]. При этом если в приведенной диаграмме (см. рис. 1) термодинамические свойства являются итогом прогнозирования, то в работах Е.М.Савицкого зачастую они служат исходными данными для прогноза.

Сущность метода заключается в обучении ЭВМ на имеющемся экспериментальном материале с использованием соответствий между составом и свойствами неорганических соединений. Оказалось, что число прогнозируемых таким образом соединений гораздо больше, чем можно было ожидать интуитивно. Так случилось, по-видимому, потому, что пока при проведении соответствующих экспериментов по синтезу веществ были использованы не все внешние условия (давление, температура, магнитные поля и т.п.), которые могут приводить к неизвестным до сих пор функциям связи между атомами.

В самом деле, развитие науки и техники за последние 50 лет сопровождается все более широким использованием методов термодинамики при оценке возможности и перспективности различных синтезов, а в особенности процессов, протекающих при высоких температурах [24]. Успехи, достигнутые за это время в металлургии, создании ракетных двигателей и конструкционных материалов в различных областях энергетики, были бы невозможны без предварительного термодинамического анализа соответствующих процессов и накопления данных о термодинамических свойствах веществ.

Разработка новых методов обеспечения энергией, выбор оптимальных путей использования сырьевых ресурсов и переработки отходов промышленности, как и решение многих других проблем, не могут быть осуществлены без предварительных термодинамических исследований. Несмотря на то что Е.М.Савицкий отмечает, что "попытка применения ЭВМ к прогнозу образования соединений породила больше вопросов, чем их разрешила", тем не менее она ценна тем, что заставляет по-новому посмотреть на фундаментальные основы химии и физико-химического анализа — понятие о валентности, стехиометрии, термодинамическом равновесии, не говоря уже о том, что она позволила создать новые вещества на основе прогноза и обнаружила огромные резервы еще не синтезированных соединений, которые могли бы быть получены в условиях интенсивных возбуждений электронных оболочек [19].

Следует отметить, что основной способ накопления данных о термодинамических свойствах веществ, которые являются исходными в таких расчетах, — их экспериментальное определение. При этом как упомянутые расчеты, так и интересы практики требуют все новых данных о термодинамических свойствах веществ, причем в первую очередь как раз в сложных системах, где их получение сопряжено с большими затратами труда. Поэтому понятно стремление получать термодинамические данные теоретическим путем без сложного эксперимента или хотя бы научиться, пользуясь теоретическими методами, извлекать максимум информации из минимума эксперимента [25]. В значительной мере для тугоплавких соединений переменного состава такая задача решается в настоящей работе.

Наиболее привлекателен расчет термодинамических свойств соединений и сплавов из атомных характеристик компонентов на базе фундаментальных физических законов, описывающих движение материи ("из первых принципов"). Для расчета электронной структуры таким принципом является уравнение Шредингера. Однако это уравнение не может быть решено точно, что вынуждает ввести ряд приближений, которые существенно снижают эвристическую ценность полученных результатов. Так, в работе [25] отмечается, что одним из серьезнейших и труднопреодолеваемых ограничений квантово-механического подхода является одноэлектронное приближение, которое еще долго будет необходимым условием расчета для многих систем.

Другим таким приближением является замена реального кристалла идеальным, т.е. игнорирование всех подструктур, за исключением электронной. Несмотря на то что этому приближению не всегда придают должное значение, необходимо знать, что без учета взаимодействия электронной структуры с другими типами структур общий квантовомеханический уровень описения материала и его свойств не может быть обеспечен. Дело в том, что отличие электронного распределения вблизи несовершенств решетки можно считать экспериментально подтвержденным [20].

Третьим таким приближением является так называемое адиабатическое приближение, в соответствии с которым решетка кристалла отделяется от электронной подсистемы и рассматривается не как равноправный партнер общей электронно-ядерной системы, а лишь как источник внешних полей. По этому поводу акад. С.В.Вонсовский писал: "...игнорирование движением решетки представляет собой слабую сторону всей современной квантово-механической теории кристаллов. Хотя оно и имеет некоторые физические основания, оно также автоматически исключает из рассмотрения все явления, в которых ведущую роль играет смещение атомных ядер в решетке, — явления диффузии, пластической деформации, образования дефектов и т.д." [26]. В соответствии с этим трудно ожидать предсказания таких, например, свойств, как теплоемкость или избыточная энтальпия, которые почти полностью определяются движением решетки.

Даже такое краткое рассмотрение приближений при решении уравнения Шредингера позволяет понять, почему в квантово-механических расчетах термодинамических свойств до сих пор не удалось преодолеть момент "оптимизации" рассчитываемых параметров по экспериментальным данным. По-видимому, по этой же причине пока нет работ, где бы на основе расчета "из первых принципов" были представлены значения теплот, энтропий или энергий Гиббса образования соединений или сплавов с точностью, сравнимой с точностью эксперимента.

Сокращение времени при создании материалов с заданными свойствами возможно при использовании теоретических методов построения диаграмм состояния и статистического и кибернетического методов аналогии [27...29]. Термодинамические расчеты диаграмм состояния базируются на модельных представлениях физико-химического или квантово-статистического характера — приближении идеальных или регулярных растворов, представлении твердого раствора абстрактной модельной системой.

Упомянутый выше мультивариационный метод прогнозирования используется при создании не только веществ, но и материалов с заданными свойствами. Существенные результаты получены этим методом на основе использования системы неполяризованных ионных радиусов [30], представлений о контактном потенциале как о наиболее важном параметре в твердом растворе [31]; на основе применения представления о дискретности электронных концентраций [32], согласно которому электронные концентрации, при которых скачкообразно изменяются свойства, могут принимать лишь одно из значений определенного дискретного ряда чисел, и т.д.

Большое значение в проблеме создания материалов с заданными свойствами имеют исходные теоретические концепции. Упомянутое выше одноэлектронно-зонное приближение является во многом выражением физических позиций. В рамках этой модели удалось преодолеть трудности математической формации теории и перейти к количественным расчетам хотя бы в одноэлектронном приближении (начиная с модели свободных электронов, учитывая в дальнейшем влияние периодического поля решетки, эффекты поляризации и т.д.).

Выражением химических позиций могут быть два метода — метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО), которые развивались параллельно и по настоящее время используются практически на равных правах, хотя и было зафиксировано некоторое снижение популярности метода ВС в квантовой теории молекул. Последнее обстоятельство было связано с трудностями учета неортогональности атомных орбиталей, отвечающих различным центрам, которые представляются разрешимыми в ближайшем будущем. По этому поводу в работе [32] высказывается следующее суждение: "Метод ВС

как метод построения достаточно хороших волновых функций сильно дискредитировали за последние двадцать лет и теперь его обычно рассматривают как некую полуэмпирическую схему, в которой многие величины считаются эмпирическими параметрами. Вместе с тем следует подчеркнуть, что на основе метода ВС можно развить совершенно строгую теорию, которую с успехом можно использовать для проведения неэмпирических расчетов. Метод ВС заслуживает большего внимания, чем ему обычно уделяют".

И, наконец, выражением точки зрения материаловеда в вопросе создания модельных представлений является атомная модель. В работе [33] отмечается, что атомная модель долго и хорошо служила на ранних стадиях развития теории химической связи и сейчас еще является по основным положениям самой простой для использования химиком-экспериментатором. Так, в последнее время разультаты молекулярно-орбитальных расчетов тщательно сопоставляются с результатами, полученными методом ВС [34], вводятся дополнительные представления о локализованных орбиталях, эквивалентных орбиталях, биорбиталях, геминалях [35], осуществляются попытки более полно отразить влияние химической природы элемента на характер межатомной связи с учетом корреляции и обмена [36].

При теоретическом описании веществ, находящихся в конденсированном состоянии, помимо одноэлектронного приближения [37], применялась и многоэлектронная теория твердого тела, в которой использован математический аппарат квантовой теории поля и накопленный опыт анализа конденсированной фазы на основе многоэлектронного гамильтониана. Так, известны успехи при построении интерполяционных схем типа хаббардовской [38, 39].

При многоэлектронном подходе было показано, что зонная модель способна описать эффекты, считавшиеся ранее монополией теории локализованного состояния (например, спиновые волны), если в ней учитывать кулоновское взаимодействие электронов, а в рамках атомного подхода возможно описание эффектов, считавшихся исключительно прерогативой зонной модели (например, токовые возбуждения), если достаточно корректно учесть межатомную кинетическую энергию. Это свидетельствует о диалектическом взаимодействии зонной и атомной моделей и отображает тот факт, что обе они являются отражением одной и той же электронной структуры вещества.

Снижение интереса к атомной модели обусловлено не ее физической несостоятельностью, а трудностями математической формализации ее положений. По мере преодоления этих трудностей и расширения возможностей многоэлектронного анализа уравнения Шредингера будут накапливаться предпосылки для дальнейшего использования этой модели. В самом деле, материаловеду необходимо не только указать, какими особенностями электронной структуры должно обладать вещество, чтобы оно проявляло требуемые свойства, но также подобрать тот комплекс химических элементов и найти тот их состав, при которых обеспечивается образование необходимой структуры, т.е. отыскать не только функцию F (структура — свойство), но и функцию F^* (состав — структура) (см. рис. 1). При этом ясно, что исследование связи электронной структуры кристалла с природой атомов, входящих в его состав, и с характером их взаимодействия в рамках концепции зонной модели невозможно. Дело в том, что в нулевом приближении зонной модели понятие атомной индивидуальности полностью нивелируется концепцией коллективизированных электронов. Эту индивидуальность чрезвычайно трудно восстановить в рамках зонной модели в твердом теле. Наоборот, система приближений, основанная на атомной модели, обладает для материаловеда тем преимуществом, что в нулевом ее приближении (свободный атом) позволяет использовать богатейший опыт химии, накопленный при изучении свойств химических элементов. Это значительно облегчает задачу поиска материалов с заданными свойствами путем последовательного перехода к расчетам все более высоких степеней приближения.

Поскольку все рассмотренные модели находятся в значительной мере в стадии разработки и совершенствования, то накопление экспериментальных данных по физико-химическим, в том числе термодинамическим, свойствам материалов имеет большое значение для их детального обсуждения и проверки, причем наиболее информативными в этом смысле являются работы по изучению свойств фаз переменного состава [10].

Глава 2. АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭНТАЛЬПИИ, ТЕПЛОЕМКОСТИ И ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

2.1. УСТАНОВКА ДЛЯ ТОЧНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ СРЕДНИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Наиболее распространенным в настоящее время методом измерения энтальпии и теплоемкости в области средних и высоких температур является метод смешения. При его использовании исследуемое вещество, предварительно нагретое до заданной температуры, вводится в калориметр. Количество тепла Q, внесенное нагретым телом, определяют, как правило, в калориметре переменной температуры по формуле

$$Q = K(t_{\text{к}} - t_{\text{н}}) + q, \tag{2.1}$$

где K — постоянная калориметра; $t_{\text{к}}$ и $t_{\text{н}}$ — конечная и начальная температуры калориметрической системы; q — количество тепла, потерян-

ное калориметрической системой вследствие теплообмена (поправка на теплообмен).

Зная количество тепла, внесенное образцом, а также его массу, рассчитывают его энтальпию:

$$\Delta H_T^0 = Q/m. \qquad (2.2)$$

Значения теплоемкости могут быть получены путем дифференцирования температурной зависимости энтальпии.

Опыт для нахождения энтальпии методом смешения разделяют на начальный, главный и конечный периоды. В начальном и конечном периодах измеряют температурный ход калориметрической системы и температуру образца. Главный период начинается с момента ввода измеряемого количества тепла (сброс образца) и заканчивается, когда распределение теплоты в калориметрической системе можно считать законченным (постоянный во времени температурный ход калориметра).

Константу калориметра обычно устанавливают в отдельных калориметрических опытах.

При исследовании энтальпии твердых веществ методом смешения в последнее время используют, как правило, массивные калориметры. Их можно разделить на две группы. К первой относятся калориметры для проведения исследований температурной зависимости энтальпии в атмосфере в области сравнительно низких температур. Эти калориметры позволяют проводить исследования энтальпии с погрешностью ± 0,1 . . . 0,2 % [169, 220, 244 . . . 248]. Они используются обычно для проведения исследований энтальпии оксидных материалов, а также материалов, не окисляющихся в исследуемом интервале температур.

К другой группе относятся вакуумные массивные калориметры, которые позволяют проводить исследования до температур порядка 3000 К без ограничений в отношении окисляемости исследуемых твердых тел. В этих калориметрах ошибка определения энтальпии составляет 0,5 . . . 1,5 % [41 . . . 48, 249].

Такой точности измерений явно недостаточно, например, для исследования энтальпии карбонитридов переходных металлов различного состава, так как в данном случае различие между энтальпией карбида и нитрида одного и того же металла редко превышает величину 2,5 . . . 3 %. Тем не менее получение таких данных представляет практический и теоретический интерес. Учитывая низкую устойчивость объектов исследования при нагревании в воздухе [250 . . . 253], нами избрана методика исследования в вакууме.

В настоящей работе поставлена задача при использовании метода смешения уменьшить ошибку измерения энтальпии твердых веществ в вакууме в температурном интервале 400 . . . 1500 К до 0,25 %. При этом автор отказался от использования амплитуды, вносящей опреде-

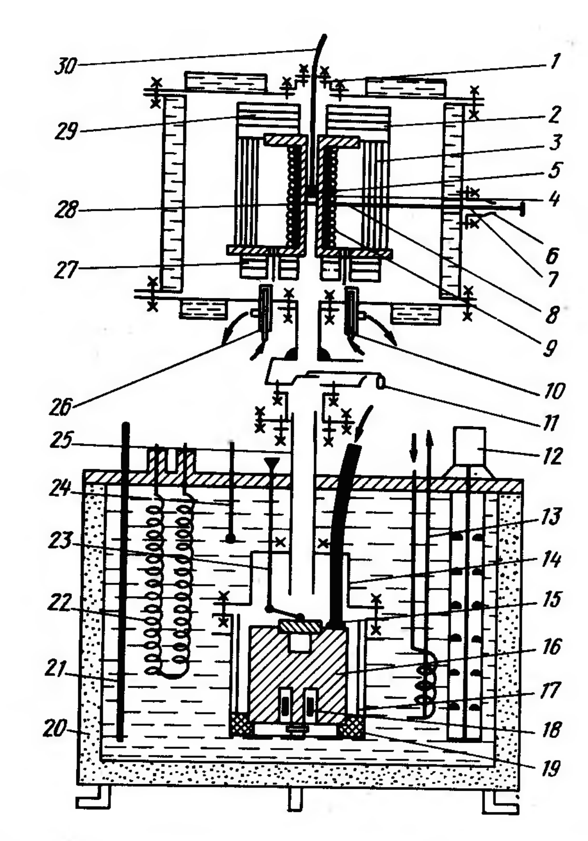


Рис. 2. Схема установки для определения энтальпии методом смешения в области средних температур:

1 — фланец для загрузки образца; *2* — вакуумная печь; *3, 27, 29* — экраны; *4* — стакан печи; *5* — наконечник термопары; *6* — уплотнитель штока; *7* — молибденовый шток; *8* — трубка из оксида алюминия; *9* — нагреватель печи; *10, 26* — токоподводы; *11* — вакуумная задвижка; *12* — мешалка; *13* — холодильник; *14* — оболочка калориметра; *15* — крышка калориметрического блока; *16* — калориметрический блок; *17* — экран блока; *18, 22* — нагреватели; *19* — кольцо из оргстекла; *20* — термостат; *21* — термометр; *23* — шток крышки блока; *24* — терморезистор; *25* — кварцевая труба; *28* — исследуемый образец; *30* — термопара

ленное количество балластного тепла, а масса медного калориметра рассчитана с учетом использования компактных исследуемых образцов малой массы (3 . . . 7 г).

Калориметрическая установка (рис. 2) [40] состоит из высокотемпературной печи для нагрева образцов и массивного медного калориметра с изотермической оболочкой.

Высокотемпературная печь представляет собой вакуумную камеру

из нержавеющей стали с двойными водоохлаждаемыми стенками. На нижнем фланце камеры смонтированы медные водоохлаждаемые токоподводы, к которым присоединен молибденовый спиральный нагреватель, заключенный в керамику из корунда. Нагреватель изготовлен из молибденовой проволоки диаметром 0,5 мм. Для создания поля равных температур нагреватель намотан на стакан из нержавеющей стали диаметром 12 и высотой 120 мм. Для этой же цели, а также для уменьшения потерь тепла служит система молибденовых и никелевых экранов — боковых, расположенных коаксиально вокруг нагревателя, а также верхних и нижних, имеющих отверстие для ввода образца в нагреватель и сброса его в калориметр.

Печь и калориметр составляют единую вакуумную систему. Предварительное разрежение в ней создавалось насосом НВР-5Д. Для создания высокого вакуума использовали паромасляный насос Н-5СМ-1 и газобалластный насос ВН-2МГ, которые позволяли получать рабочий вакуум в системе не хуже $1{,}33 \cdot 10^{-3}$ Па, контролируемый с помощью вакуумметра ВИТ-2.

Электроснабжение печи осуществлялось через стабилизатор С-0,75 мощностью 750 Вт и регулятор напряжения РНО-250-5 с включенными в цепь вольтметром и амперметром. Наличие стабилизатора позволяло исключить влияние колебания напряжения в сети на процесс нагрева образца.

Исследуемый образец диаметром 11 мм и массой 3 . . . 7 г удерживали в печи на молибденовом штоке, который может вдвигаться в печь и выдвигаться из нее в вакуумном сальниковом уплотнении камеры, расположенном радиально относительно печи. Для уменьшения теплопотерь конец штока выполнен из кварца.

Температуру образца измеряли с помощью стандартной платинаплатинородиевой термопары, которую вводили в углубление в верхней части образца через сальниковое вакуумное уплотнение в верхнем фланце камеры. Холодные концы термопары термостатировали в сосуде Дьюара в смеси из мелко истолченного льда и дистиллированной воды (т.е. при 0 °С). Показания термопары фиксировали потенциометром Р-37 (класс точности 0,02) с баллистическим гальванометром М-17-6 в качестве нуль-прибора.

Работа термопары была проверена по температурам кристаллизации химически чистых цинка, олова, алюминия и меди.

Калориметрический сосуд соединен с печью стальной трубой диаметром 30 мм, охлаждаемой водой чераз вакуумную задвижку, которая используется одновременно для защиты калориметрической системы от излучения печи.

Для предотвращения теплообмена оболочки калориметра с корпусом установки стальная труба соединена с калориметром вакуумплотно кварцевой трубой.

Чтобы изолировать калориметр от излучения печи в момент сброса образца, когда вакуумная задвижка открыта, на переходном фланце установлена двухстворчатая слюдяная шторка с наклеенной на ней медной фольгой, раскрывающаяся под действием веса образца в момент падения. Для сброса в калориметр нагретого до необходимой температуры образца из-под него выдвигают кварцевый шток, на котором он стоит в печи, открыв предварительно вакуумную задвижку и крышку калориметрического блока.

Калориметрическая система установки помещена в изотермическую оболочку, представляющую собой термостат емкостью 25 л, окруженный корковой изоляцией толщиной 100 мм, наполненный дистиллированной водой. В нем размещены: нагреватель термостата, представляющий собой нихромовую спираль сопротивлением 50 Ом, свободно опущенную в воду; холодильник; образцовый термометр; терморезистор СТ1-19 устройства регулировки температуры термостата; три плеча мостовой схемы, использующейся для измерения температуры калориметрического блока; оболочка калориметра из нержавеющей стали.

Оболочка калориметра удерживается в термостате в подвешенном состоянии.

Калориметр состоит из: массивного медного блока массой около 7 кг; впрессованного в него на медном стакане константанового нагревателя, изолированного стеклотканью; крышки, которая закрывает приемное отверстие блока после сброса образца; приемной воронки и экранов из хромированной фольги.

Блок подвешен в оболочке из нержавеющей стали на трех капроновых нитях. Константановый нагреватель блока сопротивлением 7 Ом позволяет вводить тепло в систему при определении теплового значения калориметра, а также служит для вывода его на необходимый температурный режим.

По наружной полированной поверхности блока бифилярно намотана медная проволока диаметром 0,05 мм в шеллаковой изоляции — термометр сопротивления. Термометр приклеен к поверхности блока. Каждый из концов термометра имеет по два отдельных вывода.

Для поддержания с высокой точностью температуры оболочки калориметрического блока использована электрическая схема терморегулятора, подобная описанной в [49] (рис. 3). Питание нагревателя термостата осуществляется напряжением 1 . . . 50 В от сети переменного тока через регулятор напряжения типа ЛАТР. Напряжение питания выбирается оптимальным в зависимости от температуры окружающего воздуха и температуры воды, протекающей через холодильник термостата. Как видно из рис. 3, схема предусматривает выпрямление и стабилизацию питающего тока. Датчиком температуры воды служит высокочувствительный терморезистор СТ1-19, включенный в мосто-

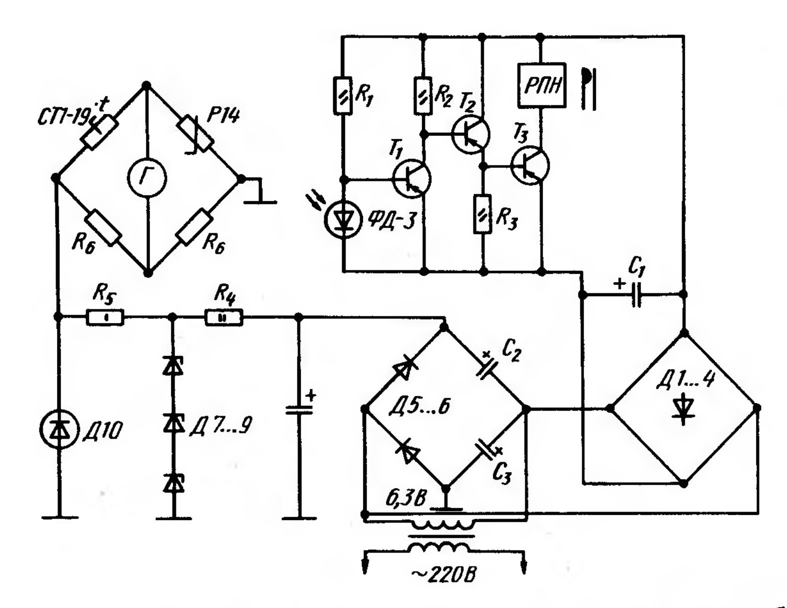


Рис. 3. Схема регулировки температуры оболочки калориметрического блока: T_1, T_2, T_3 — триоды МП39; СТ1—19 — терморезистор; *Г* — зеркальный гальванометр М17/8; *Р14* — магазин сопротивлений; *Д1 . . . Д6* — диоды Д7Ж; *Д7 . . . Д10* — диоды 2С156А; *ФД-3* — фотодиод; *РПН* — реле; C_1, C_4 — электрический конденсатор емкостью 500 мкФ и напряжением 20 В; C_2, C_3 — электрический конденсатор емкостью 15 мкФ; R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 — резисторы сопротивлением 150; 15; 510; 400; 560; 22 кОм соответственно

вую схему, два плеча которой по 22 кОм изготовлены из состаренного манганина, а третье — представляет собой магазин сопротивления Р14. Нуль-прибором мостовой схемы является зеркальный гальванометр М17/8 с чувствительностью $7{,}5 \cdot 10^{-6}$ В/дел. Пучок света от зеркального гальванометра поступает на фотодиод ФД-3, который подает исполнительный сигнал на реле РПН, отключающее нагреватель термостата при увеличении температуры. Для того чтобы расход воды был всегда одним и тем же (это обеспечивает качественную регулировку температуры оболочки), воду подают в холодильник термостата из специального сосуда, уровень воды в котором поддерживают постоянным с помощью шарового крана с поплавком.

С помощью описанных устройств удается поддерживать температуру оболочки постоянной и равной 298 К с точностью до 0,001 °С. Изменение температуры калориметрического блока в процессе эксперимента измеряется описанным выше медным термометром сопротивления с помощью мостовой схемы, подробно описанной в [50, 51]. Схема для измерения сопротивления калориметрического термометра представлена на рис. 4.

Плечи моста R_a, R_b и R_c навиты из состаренного манганина диаметром 0,13 мм на один общий стержень, который опущен в термостат, температура которого, как указывалось, поддерживается постоянной в пределах 0,001 К. Термометр сопротивления R_T, являющийся одним из плечей моста, включен в него по трехпроводной схеме [52], исключающей влияние токопроводящих проводов δ_1, δ_2 и δ_3, которые изготовлены из одного и того же материала, одинаковой длины и уложены в одном медном экране. Параллельно плечу моста включался мост постоянного тока МОД-61 (на схеме $R_п$), который был использован в качестве магазина сопротивления по классу 0,02 для компенсации разбаланса моста, вызванного изменением сопротивления термометра R_T. Схема выполнена таким образом, что на магазин сопротивления ответвляется только незначительная часть тока и, следовательно, его термостатирование не требуется. Нуль-прибором измерительной мостовой схемы является автокомпенсатор напряжения (АК) с усилителем Ф127/1. Питание мостовой схемы осуществляется от стабилизатора напряжения постоянного тока П36-1. Чувствительность мостовой схемы составляет $1 \cdot 10^{-8}$ В.

При условии равновесия моста в момент измерения сопротивления

$$(R_T + \delta_2)\,R_a = (R_c + \delta_3)\,R_b, \tag{2.3}$$

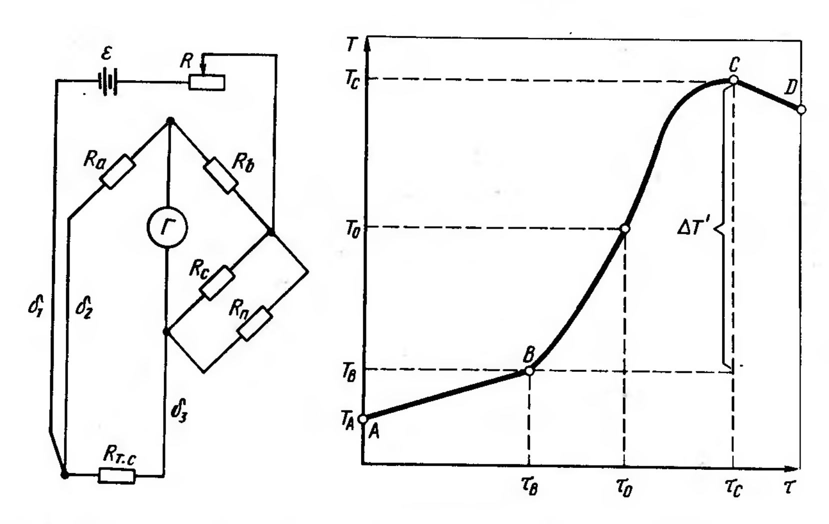


Рис. 4. Схема измерения сопротивления калориметрического термометра: $R_{т.с}$ — тармометр сопротивления; R_a, R_b, R_c — плечи термостатирующего моста; δ_1, δ_2 — токопроводящие провода; $R_п$ — мост постоянного тока МОД-61; ϵ — стабилизатор напряжения постоянного тока П-36-1

Рис. 5. Температурный ход калориметра

где R_T — сопротивление медного термометра; R_a, R_b, R_c — сопротивления плечей компенсационного моста.

Так как $\delta_2 = \delta_3$, а $R_a = R_b$, то $R_T = R_c$.

Таким образом, при измерении сопротивления медного термометра полностью исключалось влияние токоподводящих проводов, связанное с температурными изменениями в помещении. Кроме того, все монтажные провода измерительной и калибровочной схем во избежание внешних силовых наводок помещены в металлические экраны, которые надежно заземлены.

Рассмотрим более детально проведение калориметрического опыта. Пусть в начальный момент температура блока (рис. 5) T_A ниже постоянной температуры оболочки T_0. При этом условии в начальном периоде опыта, т.е. до ввода измеряемого тепла в калориметр, температура блока будет увеличиваться с течением времени. Если это увеличение постоянно во времени, то ход изменения температуры блока опишется прямой AB. Начиная с момента τ_B, когда температура блока равна T_B, в него вводят измеряемое тепло Q (сброс образца). Распределение тепла по калориметру требует времени, и температура калориметра изменяется по кривой BC. Пусть при этом она поднимается до значения $T_C > T_0$, тогда в конечном периоде температура будет понижаться, например по прямой CD. Время от момента τ_B до τ_C называется *главным периодом* опыта. Изменение температуры калориметра составит

$$\Delta T' = T_0 - T_B. \tag{2.4}$$

Величина $\Delta T'$ не является истинным изменением температуры калориметра. Причина этого — теплообмен калориметра с оболочкой. Так, во время $\tau_0 - \tau_B$ температура его была ниже температуры оболочки. Во второй части главного периода температура калориметра была выше температуры оболочки и поэтому на изменение его температуры от T_0 до T_C повлияла отдача калориметром некоторого количества тепла оболочке. При строгом подходе необходимо еще учитывать тепло, выделяемое током термометра сопротивления (в нашем случае $i_{изм} = 3ma$), но расчеты показали, что оно ничтожно и им можно пренебречь.

Следовательно, истинное изменение температуры будет составлять $\Delta T + \delta_1$, где δ — поправка на теплообмен. Количество внесенного образцом в калориметр тепла Q определится при этом по формуле

$$Q = K'(\Delta T' + \delta), \tag{2.5}$$

где K' — константа калориметра.

Таким образом, для измерения численного значения Q необходимо установить значения трех величин δ; $\Delta T'$ и K', что и составляет задачу калориметрического опыта, проводимого в калориметре переменной температуры. Как отмечалось выше, изменение температуры блока фиксируется с помощью термометра сопротивления. Поэтому удоб-

ным является нахождение количества тепла Q не по изменению температуры ΔT, а по изменению сопротивления термометра ΔR. Правомерность подобного определения Q видна из следующих простых соображений. Уравнение (2.5) можно записать:

$$Q = K'\Delta T. \tag{2.6}$$

Для температурной зависимости электросопротивления меди справедливо соотношение

$$R = a + bt, \tag{2.7}$$

где a = const; b — температурный коэффициент сопротивления меди.

Тогда для изменения сопротивления на основе уравнения (2.7) имеем

$$\Delta R = b\Delta t, \tag{2.8}$$

откуда $\Delta t = \Delta R/b$. (2.9)

Подставляя Δt в уравнение (2.6) и объединяя постоянную b с константой калориметра K', получаем

$$Q = K\Delta R. \tag{2.10}$$

Для расчета ΔR в течение всего периода опыта через каждую минуту измеряли сопротивление медного термометра. Как уже указывалось, калориметр и без ввода тепла имеет температурный ход. Поэтому истинное изменение сопротивления будет выражаться соотношением

$$\Delta R = R_п - R_0 + \delta R, \tag{2.11}$$

где R_0 — сопротивление термометра в момент ввода тепла в калориметр (сброс образца); $R_п$ — конечное сопротивление в главном периоде опыта; δR — изменение сопротивления вследствие теплообмена между блоком и оболочкой.

Величину δR определяли по формуле Реньо—Пфаундлера [50]:

$$\delta R = nv_0 + \frac{v_к - v_0}{\bar{R}_к - \bar{R}_0}\left(\frac{R_0 + R_п}{2} + \sum_{1}^{n-1} R - nR_0\right), \tag{2.12}$$

где v_0 — скорость изменения сопротивления в начельном периоде опыта; $v_к$ — скорость изменения сопротивления в конечном периоде опыта; $\bar{R}_0$ — среднее сопротивление в начальном периоде опыта; $\bar{R}_к$ — среднее сопротивление в конечном периоде опыта; n — число измерений сопротивления в главном периоде опыта; R_0 — конечное сопротивление в начальном периоде опыта; $R_п$ — конечное сопротивление в главном периоде опыта.

Таким образом, для вычисления количества тепла, внесенного образцом в калориметр, достаточно найти ΔR и рассчитать искомую величину по формуле (2.10). Однако результат в этом случае может

оказаться заниженным, поскольку образец теряет часть тепла при падении в калориметр за счет излучения. Потери тепла за счет излучения Q' рассчитывали по формуле Стефана—Больцмана:

$$Q' = \sigma \epsilon F \tau T^4, \tag{2.13}$$

где σ — коэффициент излучения абсолютно черного тела [$\sigma = 5{,}67 \cdot 10^{-1\,2}$ Дж/ (с · см^2 · К^4)]; ϵ — интегральный коэффициент излучения материала образца при данной температуре; F — площадь образца; τ — время падения образца; T — абсолютная температура. Согласно уравнению (2.5) тепловое значение калориметра имеет физический смысл суммарной теплоемкости всех частей, составляющих келориметрическую систему в интервале температур $\Delta T = \Delta T' + \delta$. В некоторых случаях величине K может быть вычислена по массе и теплоемкости веществ, входящих в калориметрическую систему. Однако это вычисление редко может дать правильные результаты, поскольку, во-первых, теплоемкость различных веществ, составляющих калориметрическую систему, не всегда известна с требуемой точностью; во-вторых, в калориметрическую систему, как правило, входят такие материалы, массу (а иногда и состав) которых трудно установить. И, наконец, калориметрическая система часто не имеет определенных границ. Например, невозможно указать, какая часть выступающего из калориметра стержня термометра или других деталей должна быть отнесена к калориметрической системе. Кроме того, при теком определении теплового значения калориметре величина $\Delta T = \Delta T' + \delta$ в уравнении (2.5) должна быть измерена в градусах Международной температурной шкалы, что требует проградуированного в градусах этой шкалы термометра и связано с необходимостью введения в его показания большого числа поправок.

В нашей работе применен сравнительный метод калибровки [56], при использовании которого все указанные выше осложнения отпадают. Суть сравнительного методе калибровки заключается в следующем. При введении в калориметр неизвестного количества тепла Q_X сопротивление термометра возрастает на величину ΔR_X. Чтобы по этой величине рассчитывать искомое количество тепла, необходимо знать константу калориметра. Для этого следует подвести к нему (по возможности в условиях, близких к условиям опыта) известное количество тепла $Q_{изв}$, выбранное таким образом, чтобы изменение сопротивления термометра $\Delta R_{изв}$ было возможно близким к ΔR_X. Поскольку калориметрическая система в обоих опытах одна и та же и условия их проведения близки, то можно считать, что достаточно строго выполняется соотношение

$$Q_X / Q_{изв} = \Delta R_X / \Delta R_{изв}, \tag{2.14}$$

из которого искомая величина Q_X может быть легко найдена:

$$Q_X = K \Delta R_X, \tag{2.15}$$

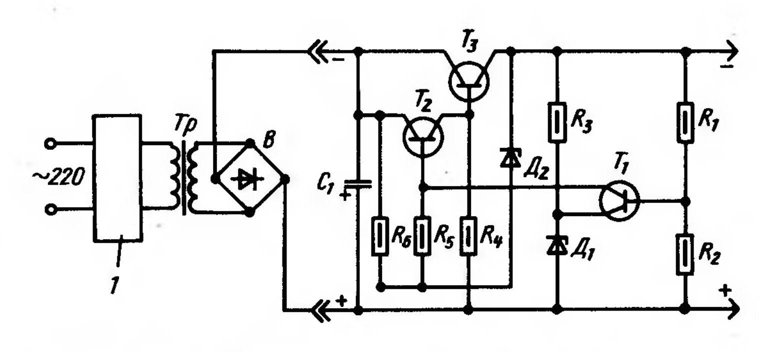


Рис. 6. Схема прибора для подкпючения к калориметру требуемой мощности: R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 — резисторы сопротивлением 560; 680; 750; 5,1; 2,7 и 680 кОм соответственно; C_1 — конденсатор емкостью 500 мкФ и непряжением 20 В; T_1, T_2 — триоды МП42; T_3 — триод П213Б; $Д_1$, $Д_2$ — диоды Д808; B — выпрямитель, выполненный из четырех диодов Д233; Tp — трансформатор типе ЛАТР

где $K = Q_{изв} / R_{изв}$. (2.16)

Таким образом, калибровка калориметра осуществлялась сравнительным методом. При этом известное количество тепла вводилось в систему электрическим способом. Схема [53], использовавшаяся для введения в калориметр известной мощности, представлена на рис. 6. Питание схемы осуществлялось переменным током через стабилизатор переменного тока С-0,75 и трансформатор типа ЛАТР. В схеме предусмотрены выпрямление переменного тока и его стабилизация с помощью стабилизатора постоянного тока. Описанные приборы позволяли подавать на нагреватель калориметрического блока электрическую мощность стабильных во времени пареметров. Падение напряжения на концах нагревателя измеряли через делитель Д-1 потенциометром Р-37 с зеркальным гальванометром в качестве нуль-прибора. Ток, протекающий через нагреватель, контролировали тем же потенциометром по падению напряжения не концах стандартной катушки сопротивлением 1 Ом класса 0,01, включенной в цепь нагревателя келориметрического блока. Все соединительные провода измерительной и калибровочной схем помещены в металлические экраны, которые надежно заземлены.

Постоянную калориметра определяли из соотношения (2.16).

Количество введенного в калориметр тепла $Q_{изв}$ рассчитывали по формуле Джоуля—Ленца. Для расчета падения напряжения на концах нагревателя использована формула, учитывающая наличие в цепи делителя напряжения [52].

Необходимо отметить, что перед начелом эксперимента схему, питающую нагреватель блока, замкнутую на балластное сопротивление такой же величины, как и нагреватель блока, прогревали не менее полу-

Таблица 1. Результаты определения теплового значения калориметра ($K_{ср}$ = 1375,87 ± 0,012 %), Дж/Ом

Q, Дж	ΔR, Ом	K, Дж/Ом
1916,85	1,39294	1376,12
2683,79	1,95030	1376,08
3066,82	2,22874	1376,03
3450,03	2,50754	1375,87
3832,95	2,78616	1375,87
1533,08	1,11441	1375,87
1149,70	0,83577	1375,61

часа. Время подачи мощности на нагреватель определяли выверенным по сигналам точного времени секундомером М20.

Результаты определения теплового значения калориметра приведены в табл. 1.

Результаты определения константы калориметра показывают, что ее значение не зависит от количества подведенного тепла в интервале 1150 . . . 3830 Дж (случайная относительная ошибка определения K составляет 0,012 %). Это указывает на практическую неизменность теплоемкости калориметрической системы при данном изменении температуры (менее 1 К). Калибровка калориметра, как и последующие эксперименты, была проведена при наличии в системе вакуума не хуже $1{,}33 \times 10^{-3}$ Па. Относительная величина поправки на теплообмен в этих условиях не превышала 1 . . . 2 %.

Необходимо отметить, что как при определении теплового значения, так и в последующих экспериментах калориметр с помощью впрессованного в него нагревателя всегда выводили на один и тот же температурный режим, чтобы начальная температура главного периода опыта составляла примерно 297,8 К.

Вводимое при калибровке количество тепла выбирали таким, чтобы обеспечить идентичность температурного хода калориметра и в последующих экспериментах. Константа охлаждения калориметра при этом оставалась постоянной как при калибровке, так и в последующих опытах: $K = 0{,}0029 \pm 1$ %.

Ошибки определения энтальпии в настоящей методике связаны прежде всего с погрешностями в определении теплового параметра калориметра, с некоторой неточностью определения температуры образца, его массы, а также с погрешностью расчета поправки на потери тепла образцом при падении в калориметр.

Для анализа систематических (аппаратурных) ошибок, возникающих при определении теплового параметра калориметра, рассмотрим формулу, по которой оно определялось:

$$K = U_1 I\tau/\Delta R, \tag{2.17}$$

где U_1 — падение напряжения на концах калориметрического нагревателя; I — сила протекающего через него тока; τ — время прохождения тока; ΔR — изменение сопротивления калориметрического термометра.

Учтем также, что силу тока I, протекающего через нагреватель, определяли по падению напряжения на зажимах стандартного сопротивления $R_{с.с}$ как $U_2/R_{с.с}$. Тогда

$$K = U_1 U_2 \tau/\Delta R R_{с.с}.$$

Отсюда согласно [50] относительная ошибка в определении теплового значения калориметра составляет, %:

$$\frac{\delta K}{K}\cdot 100\,\% = \left(\frac{\delta U_1}{U_1} + \frac{\delta U_2}{U_2} + \frac{\delta\tau}{\tau} + 2\frac{\delta\Delta R}{\Delta R} + \frac{\delta R_{с.с}}{R_{с.с}}\right)\cdot 100\,\%. \tag{2.18}$$

Относительная ошибка в определении истинного изменения сопротивления термометра в этом выражении удвоена, поскольку величина ΔR представляет собой разность двух величин, определенных каждая с некоторой неточностью.

Абсолютная ошибка измерения напряжения потенциометром Р-37 с зеркальным гальванометром в качестве нуль-прибора вычисляется согласно паспортным данным по уравнению: $\Delta U = \pm (200U + 0{,}4) \times 10^{-6}$ В. При абсолютной величине напряжения $U_1 = 1{,}5$ В, использовавшейся при градуировке калориметра, относительная ошибка измерения составит 0,02 %. Такой же относительной погрешностью характеризуется и величина U_2.

Ошибка определения времени секундомером М20 составляет 0,1 с. В среднем секундомер был включен при калибровочных опытах 10 мин. Следовательно, $(\delta\tau/\tau)\cdot 100 = [0{,}1/(10\cdot 60)]\cdot 100 = 0{,}017$ %.

Сопротивление калориметрического термометра, как уже отмечалось, определяли с помощью моста, термостатированного при $t = 25 \pm 0{,}001$ К. Мост МОД61, использовавшийся при этом в качестве магазина сопротивлений, позволял определить сопротивление термометра с точностью до 0,0001 Ом. При минимальном значении $\Delta R = 1$ Ом относительная ошибка составляла

$$(\delta\Delta R/\Delta R)\cdot 100\,\% = (0{,}0001\cdot 100)/1 = 0{,}01\,\%.$$

Согласно паспортным данным отклонение сопротивления эталонной катушки $R_{с.с}$ от номинала (1 Ом) не выше 0,01 %. Подставляя эти данные в уравнение (2.18), получаем

$$(\delta K/K)\cdot 100\,\% = 0{,}02 + 0{,}02 + 0{,}017 + 2\cdot 0{,}01 + 0{,}01 = 0{,}087\,\%.$$

Следует отметить, что погрешность, вносимая методом расчета ΔR, в настоящей методике, либо компенсируется полностью, либо сво-

дится к минимуму, поскольку при этом отклонения будут в одну сторону как для случая калибровки, так и в последующих экспериментах.

Абсолютная ошибка в определении массы исследуемых образцов на аналитических весах АДВ-200 составляет 0,0002 г, что при массе образца 10 г вносит дополнительную ошибку в определение энтальпии 0,002 %.

Следующую группу ошибок составляют ошибки, связанные с неточностью расчета потерь тепла образцом за время падения в калориметр. Они обусловлены неточным знанием коэффициента излучения материала образца, погрешностями в определении его площади и времени падения. Однако, как показали расчеты, потери тепла образцом за время падения в калориметр даже при максимальных температурах исследования не превышали 1 %. Поэтому, очевидно, что ошибка в определении этой величины не внесет ощутимого вклада в общую погрешность измерения энтальпии и ею вполне можно пренебречь.

Еще одна группа ошибок — ошибки, связанные с изменением температуры образца. Для создания поля равных температур стакан нагревателя был изготовлен таким образом, что его диаметр был меньше его высоты в 10 раз. Кроме того, нагреватель окружен пятью экранами (4 молибденовых и 1 никелевый); верхними, нижними, а также боковыми. Предварительными исследованиями с помощью хромель-алюмелевых термопар было установлено, что в центральной части нагревателя высотой порядка 30 мм градиент температуры не больше 0,06 К/см. При высоте образца, не превышающей 12 мм, градиентом температуры в нем можно пренебречь. Кроме того, нижнюю часть образца экранировали кварцевым стержнем диаметром 3 мм, на котором образец укрепляли в печи. Верхнюю часть образца экранировали арматурой термопары. С учетом того, что теплопроводность кварца мала и стержень плотно входит в отверстие стакана, проходя через два слоя витков нагревателя, можно считать, что наличие стержня не приводит к заметному увеличению градиента температуры.

Температуру образца определяли образцовой платинородий-платиновой термопарой ПП-10, показания которой фиксировали с помощью потенциометра Р-37 и зеркального гальванометра М17/6 в качестве нуль-приборов. При среднем значении э.д.с. термопары 7 мВ относительная погрешность ее определения с учетом приведенной выше формулы составила 0,026 %. Проверка работы термопары по температурам кристаллизации химически чистых цинка, олова, алюминия и меди показала, что ошибка определения температуры данной термопары не выходит за пределы 0,105 %.

Таким образом, относительная ошибка определения температуры $(\delta T/T) \cdot 100\,\% = 0{,}026 + 0{,}105 = 0{,}131\,\%$.

Массу медного калориметрического блока выбирали таким образом, чтобы во всем температурном интервале исследования увеличение температуры блока не превышало 1 К и не было необходимости приводить измеренное количество тепла к 298 К. В связи с этим ошибки, связанные с приведением измеренного количества тепла к 298 К, в нашей методике отсутствуют.

С учетом изложенного общая аппаратурная (систематическая) ошибка измерения энтальпии по данной методике представляет собой в основном сумму ошибок, возникающих при калибровке калориметра, определении температуры образца и его массы:

$$\frac{\delta \Delta H}{\Delta H} \cdot 100\,\% = \left(\frac{\delta K}{K} + \frac{\delta m}{m} + \frac{\delta T}{T}\right) \cdot 100\,\% = 0{,}087 + 0{,}002 + $$
$$+ 0{,}131 = 0{,}22\,\%.$$

Случайная ошибка измерения согласно [50] может быть оценена по результатам воспроизводимости отдельного измерения.

Воспроизводимость отдельного измерения на описанной установке, определенная по результатам семи независимых опытов, при определении энтальпии вольфрама не выходит за пределы 0,03 %.

Учитывая, что общая ошибка измерения представляет собой сумму систематической и случайной составляющих, окончательно имеем

$$\delta \Delta H/\Delta H = 0{,}22 + 0{,}03 = 0{,}25\,\%.$$

Для проверки работы установки была исследована температурная зависимость энтальпии вольфрама высокой чистоты (рафинирование осуществлялось электронно-лучевой плавкой в высоком вакууме). Образец вольфрама представлял собой цилиндр массой около 10 г с отполированной поверхностью и содержал 99,96 % W. По-видимому, можно ожидать, что газообразных примесей исследуемый образец не содержал вследствие отгонки их при рафинировании электронно-лучевой плавкой в высоком вакууме.

Потери тепла за время падения образца из печи в калориметр определяли по формуле Стефана—Больцмана с учетом его температуры, поверхности и интегрального коэффициента излучения. Величина этой поправки по отношению ко всему сохраненному образцом теплу не превышала 1 %. Масса образца в процессе исследования практически не изменялась. Перед сбросом образца в калориметр его термостатировали в печи при данной температуре в течение не менее 30 мин.

Результаты исследования энтальпии вольфрама представлены в табл. 2. В этой же таблице приведены наиболее надежные литературные данные [54, 55], рассчитанные для тех же температур, и отклонение данных автора от данных работы [54], которое не выходит за пределы 0,12 %, что в два раза меньше рассчитанной автором максимальной погрешности.

В дальнейшем работа установки была проверена путем исследова-

Таблица 2. Энтальпия вольфрама при различных температурах, кДж/моль

T, К	$H_T^0 - H^0_{298,15}$, по данным		Δ, %
	авторе	[54]	
501	5,052	5,046	+0,12
597	7,523	7,514	+0,11
700,9	10,200	10,213	−0,12
799	12,816	12,803	+0,10
902	15,564	15,577	−0,08
1001	18,272	18,284	−0,07
1098,7	21,020	21,004	+0,08
1200,6	23,912	23,895	+0,07
1300	26,706	26,725	−0,07
1400	29,614	29,644	−0,10

Таблица 3. Энтальпия стандартного образца α-Al_2O_3 при различных температурах, кДж/моль

T, К	$H_T^0 - H^0_{298}$	T, К	$H_T^0 - H^0_{298}$	T, К	$H_T^0 - H^0_{298}$
400,1	8,963	799,8	53,590	1180,0	100,740
489,9	18,106	900,1	65,750	1320,1	118,760
600,2	30,179	999,8	78,100	1400,2	129,210
700,0	41,700	1099,7	90,612	1500,1	142,410

ния энтальпии стандартного вещества: α-модификация оксида алюминия Al_2O_3 чистотой 99,92 %. Результаты исследования представлены в табл. 3.

Приведенные в табл. 3 значения энтальпии в температурном интервале 400 . . . 1500 К в пределах 0,2 % совпадают с данными работ [42, 220, 221], которые являются наиболее надежными.

Результаты исследования энтальпии вольфрама и α-Al_2O_3 позволяют считать, что описанная установка и методика исследования энтальпии могут быть использованы для определения энтальпии твердых веществ с максимальной погрешностью, не выходящей за пределы 0,25 %.

2.2. УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭНТАЛЬПИИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Рассмотрим конструкцию прибора для исследования энтальпии методом смещения в интервале температур 1200 . . . 2500 К, созданного при участии автора в ИПМ АН УССР [7, 46, 200] и использованного в настоящей работе для исследования температурной зависимости

энтальпии карбидов переходных металлов IV и V групп Периодической системы.

Экспериментальная установка (рис. 7) состоит из высокотемпературной печи и калориметрической системы. Высокотемпературная печь представляет собой стальную вакуумную камеру с двойными водоохлаждаемыми стенками. На нижнем фланце камеры смонтированы медные водоохлаждаемые токоподводы, к которым жестко крепится разрезной графитовый нагреватель, окруженный для создания поля равных температур расположенными коаксиально графитовыми, молибденовыми и никелевыми экранами. Для уменьшения потерь тепла служит также система горизонтальных экранов, расположенных над нагревателем и под ним, с отверстием для ввода образца в нагреватель и сброса его в калориметр. Отверстие в верхних горизонтальных экранах до ввода образца в печь перекрывается молибденовыми экранами, укрепленными на боковом штоке. На верхнем водоохлаждаемом фланце расположен шлюз с вакуумной задвижкой.

Образец в виде цилиндра массой 3 . . . 7 г загружают в графитовый держатель, где он удерживается фигурным вольфрамовым крючком. Держатель с образцом при помощи молибденового штока, свободно перемещается в сальниковом уплотнении верхнего фланца, вводят в нагреватель. При этом отверстия в верхних горизонтальных экранах перекрывают специальными экранами, укрепленными на штоке. После нагрева до необходимой температуры вольфрамовый крючок поворачивают и образец падает в калориметр.

Защиту калориметрической системы от излучения печи осуществляют водоохлаждаемой и вакуумной задвижками. На пути падения образца в переходном фланце установлена двухстворчатая слюдяная шторка с наклеенной на ней медной фольгой, раскрывающаяся под действием веса образца. Как и в описанной выше установке, печь и калориметр составляют единую вакуумную систему, предварительное разрежение в которой создается насосом РВН-20. Для создания высокого вакуума используют вакуумный агрегат ВА-2-3 и насос ВН-2МГ. Рабочий вакуум в системе был не хуже $6{,}65 \cdot 10^{-4}$ Па.

В переднем фланце корпуса печи имеются два смотровых окна, закрывающихся молибденовыми экранами, расположенными в камере. Одно из них служит для наблюдения за сбросом образца, другое — для измерения его температуры. Последнюю измеряли в углублении образца, имитирующем излучение абсолютно черного тела, через смотровое окно и специальные отверстия в экранах и нагревателе оптическим микропирометром ОМП-019.

Печь калориметрической установки питается от сети переменного тока напряжением 220 В через понижающий трансформатор ОСУ-20, в первичную цепь которого включен автотрансформатор АОСКД. При температуре 2500 К потребляемая мощность печи составляет 5 кВт.

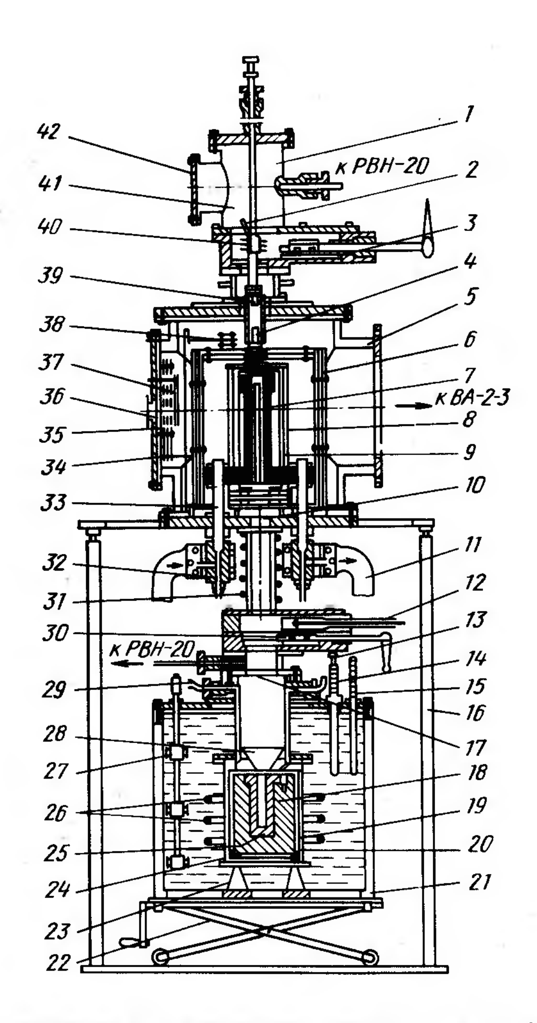


Рис. 7. Схема установки для исследования энтальпии при высоких температурах: *1* — молибденовый шток; *2* — вольфрамовый крючок; *3, 30* — вакуумные задвижки; *4* — образец; *5* — корпус печи; *6* — вакуумная печь; *7* — нагреватель печи; *8, 9, 35, 37, 38, 40* — экраны; *10, 17* — штоки; *11* — токоведущие шины; *12, 26, 31* — холодильники; *13* — контактный термометр; *14, 25* — нагреватели; *15* — нормальный термометр; *16* — кронштейн; *18* — медный блок; *19* — медные экраны; *20* — оболочка калориметра; *21* — оболочка термостата; *22* — подъемная тележка; *23* — эбонитовый столик; *24* — кольцо из оргстекла; *27* — мешалка; *28* — воронка; *29* — термометр сопротивления; *32* — электроконтакты; *33* — токоподводы; *34* — молибденовый стержень; *36* — смотровое окно; *39* — держатель; *41* — вакуумный шлюз; *42* — крышка шлюза

Калориметрическая система окружена изотермической оболочкой, представляющей собой термостат емкостью около 40 л, наполненный дистиллированной водой. В нем размещены нагреватель, холодильник, мешалка, контактный и ртутный термометры. С помощью этих приборов, а также автоматического реле в цепи контактного термометра температуру стальной оболочки блока поддерживают постоянной с точностью до 0,01 К. Оболочка калориметра размещена в термостате на текстолитовом столике.

Калориметр состоит из массивного медного блока массой около 15 кг, впрессованного в него на медной гильзе нихромового нагревателя, изолированного стеклотканью, и воронки с экранами. Блок помещен в стальной оболочке на тонком кольце из оргстекла. Нихромовый нагреватель сопротивлением 5 Ом с двумя выводами на каждом из его концов позволяет вводить тепло в систему при установлении теплового значения калориметра, а также служит для вывода его на необходимый температурный режим. Для уменьшения относительной

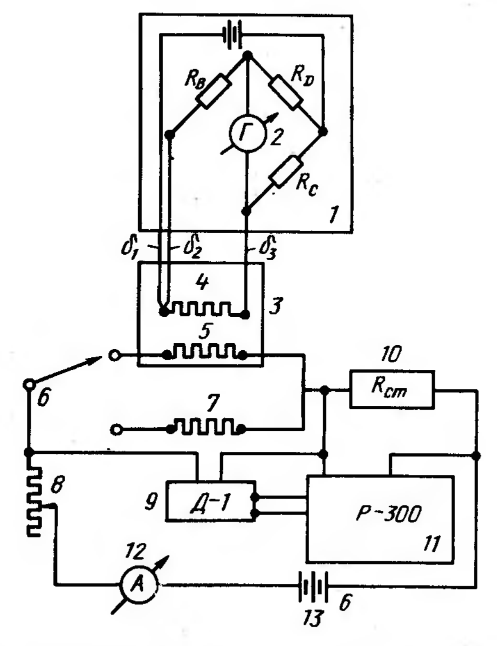


Рис. 8. Схема измерительной части электрической схемы установки и схема калибровки калориметра:
1 — мост постоянного тока МОД-49; *2* — зеркальный гальванометр; *3* — медный калориметрический блок; *4* — термометр сопротивления ($R_{т.с}$); *5* — нагреватель блока (НБ); *6* — переключатель (П); *7* — балластное сопротивление (БС); *8* — реостат (Р); *9* — делитель напряжения; *10* — стандартное сопротивление ($R_{ст}$); *11* — высокоомный потенциометр; *12* — амперметр; *13* — батарея аккумуляторов

величины поправки на теплообмен калориметрический блок окружен экранами из хромированной медной фольги. По наружной его поверхности в двухходовой канавке намотан бифилярно медный термометр сопротивления, каждый из концов которого имеет по два отдельных вывода.

Показания медного термометра сопротивления фиксировали с помощью компенсационного моста МОД-49 и баллистического гальванометра М17 с точностью до 0,0001 Ом. При этом была использована схема, которая исключала влияние токопроводящих проводов δ_2 и δ_3 на результаты измерений (рис. 8).

Методика проведения эксперимента аналогична описанной выше, за исключением способа расчета поправки на теплообмен. В данном случае использован полуграфический метод определения истинного изменения сопротивления [52] как при определении теплового значения калориметра, так и в последующих экспериментах. Для расчета ΔR [см. уравнение (2.10)] в течение всего периода опыта через каждые три минуты измеряли сопротивление термометра и строили зависимость сопротивления от времени (рис. 9).

Как уже отмечалось, калориметр и без ввода тепла имеет температурный ход. Поэтому истинное изменение сопротивления будет выражаться соотношением (рис. 9)

$$\Delta R = R_x - R_0 + \delta R. \tag{2.19}$$

Как можно видеть из рис. 9, истинное изменение сопротивления с учетом теплообмена

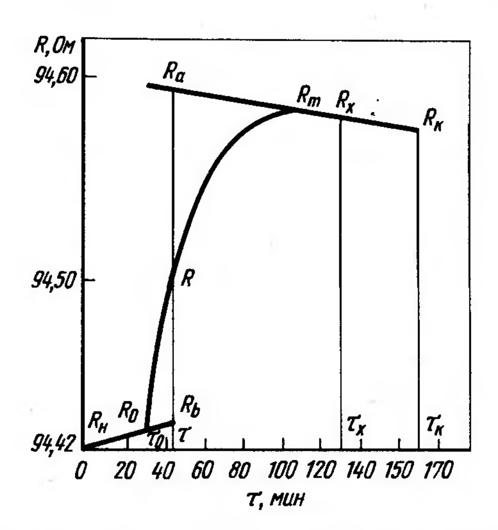


Рис. 9. Пояснение к методике расчете изменения сопротивления термометра с учетом теплообмена

$$\Delta R = R_a - R_b. \tag{2.20}$$

Соотношение (2.20) показывает, что нет необходимости отдельно определять δR, а достаточно найти R_a и R_b. Для этого опытным путем находим начальную и конечную скорости изменения сопротивления:

$$v_н = (R_0 - R_н)/\tau_0; \quad v_к = (R_x - R_к)/(\tau_к - \tau_x), \tag{2.21}$$

где R_0 — сопротивление термометра в начале главного периода опыта; $R_н$ — сопротивление в начале опыта; R_x — сопротивление, после которого наблюдается равномерный линейный спад сопротивления; $R_к$ — сопротивление термометра в конце опыта; τ_0 — время начального периода опыта; $\tau_к$ — суммарное время проведения эксперимента; τ_x — время установления стационарного теплообмена.

Сопротивления R_a и R_b могут быть рассчитаны по уравнениям

$$R_a = R_к + v_к(\tau_к - \tau); \quad R_b = R_0 + v_н(\tau - \tau_0), \tag{2.22}$$

где τ — время, за которое достигается конвергенционная температура блока, т.е. та температура, при которой отсутствует теплообмен между блоком и оболочкой.

Величину τ определяли из графика опыта путем нахождения соответствующего этому времени сопротивления R:

$$R = R_0 + (R_x - R_0)/2. \tag{2.23}$$

Расчет ΔR более строгими методами (например, по уравнению Реньо—Пфаундлера) не привел к отклонениям этой величины, выходящим за пределы погрешностей калибровки калориметра.

Потери тепла за время падения образца в калориметр учитывали по формуле (2.13).

Электрическая схема калибровки калориметра показана на рис. 8. Известное количество тепла $Q_{изв}$ вводили в калориметр пропусканием через нагреватель блока *5* постоянного электрического тока от батареи кислотных аккумуляторов. Для стабилизации напряжения аккумуляторов в начальный период применяли балластное сопротивление *7*, равное примерно сопротивлению нагревателя. Напряжение на концах нагревателя измеряли через делитель Д-1 класса 0,01 высокоомным потенциометром Р-300 класса 0,015. Силу тока в цепи определяли тем же потенциометром по падению напряжения на концах стандартного сопротивления типа Р-321 класса 0,01. Время отсчитывали секундомером М-20, проверенным по сигналам точного времени.

Для возможности ввода одного и того же количества тепла за разные промежутки времени путем регулировки подаваемого на нагреватель тока в цепи имеется также реостат *8* с контрольным амперметром *12*. Количество подведенного к калориметру тепла определяли по закону Джоуля—Ленца, Дж:

Таблица 4. Результаты калибровки калориметра высокотемпературной установки ($K_{ср} = 16921{,}43 \pm 4{,}39$)

$Q_{изв}$, кДж	ΔR	K, кДж/моль
1,695	0,1001	16,921
2,449	0,1447	16,920
2,976	0,1752	16,917
4,104	0,2427	16,909
4,913	0,2902	16,943
5,003	0,2955	16,922
8,287	0,4901	16,908

$$Q = UI\tau. \quad (2.24)$$

Для определения константы калориметра было проведено семь независимых опытов с изменением количества вводимого в калориметр тепла при постоянном времени нагрева, а также при введении одного и того же количества тепла за различные промежутки времени.

Результаты измерения константы калориметра (табл. 4) показывают, что ее значение не зависит от количества тепла в интервале 1600 . . . 8200 Дж. Следует, вероятно, ожидать, что при уменьшении количества подведенного тепла значение константы калориметра останется постоянным.

Заметим, что калибровка калориметра, как и последующие опыты, проводили при наличии в системе вакуума не ниже $6{,}65 \cdot 10^{-4}$ Па. Относительная величина поправки на теплообмен в этих условиях не превышала 5 %.

Как и в предыдущем случае, ошибки определения энтальпии на данной установке связаны с неточностью определения температуры образца, его массы, ошибками при определении константы калориметра, а также неточностью расчета потерь тепла образцом за время его падения в калориметр.

Так как способ калибровки калориметра для обеих рассмотренных установок был одним и тем же, погрешность в определении теплового параметра калориметра можно рассчитать по формуле (2.18).

При использовании делителя Д-1 ошибка в измерении напряжения потенциометром Р-300 $\delta U = 0{,}00075$ В при измерении в пределах 5 . . . 10 В и 0,00015 В — в пределах 1 . . . 2 В. Поэтому при численных значениях U_1 и U_2, изменяющихся при калибровке в пределах 5 . . . 10 и 1 . . . 2 В соответственно, относительная ошибка составит 0,01 %. Общее время включения нагревателя изменялось от 300 до 1200 с. Точность отсчета времени секундомером М-20 с поправкой на неравномерность его хода в горизонтальном положении составляла 0,1 с, сопротивление эталонной катушки $R_{с.с} = 1$ Ом с ошибкой (по паспорту) 0,01 %. Изменение сопротивления термометра при калибровке колебалось от 0,1

до 0,35 Ом. Его измеряли с точностью 0,0001 Ом. Подставляя эти данные в уравнение (2.18), имеем

$$\frac{\delta K}{K} = \left(\frac{0{,}0075}{7{,}5} + \frac{0{,}00015}{1{,}5} + \frac{0{,}1}{750} + \frac{2 \cdot 0{,}0001}{0{,}25} + \frac{0{,}0001}{1}\right) \cdot 100\,\% =$$

$$= 0{,}12\,\%. \quad (2.25)$$

Абсолютная ошибка при взвешивании исследуемых образцов на аналитических весах АДВ-200 составляла 0,0002 г, что при массе образцов 4 . . . 5 г, использовавшихся в опытах, вносит дополнительную погрешность величиной 0,005 %.

Как показали расчеты, потери тепла образцом за время падения в калориметр не превышали 5 % от общего его количества. Поэтому ошибками, связанными с неточностью расчета потерь тепла образцом за время падения в калориметр, можно пренебречь.

Основная погрешность при нахождении температурной зависимости энтальпии на данной установке вносится неточностью измерения температуры.

Температуру образца в печи измеряли по яркостной температуре оптическим микропирометром ОМП-019 с воспроизводимостью 1 . . . 3 К в интервале 1300 . . . 2500 К. Согласно паспортным данным абсолютная погрешность в определении температуры в интервале 1200 . . . 1800 К равна 10 К, а в интервале 1900 . . . 2800 К — 15 К.

Проверка пирометра по эталонным лампам, проведенная в Харьковском государственном научно-исследовательском институте метрологии, показала хорошее соответствие эксплуатационных характеристик паспортным данным.

Поскольку измерения проводили через смотровое окно в переднем фланце печи, то специальной серией опытов была установлена поправка на поглощение излучения смотровым стеклом.

Среди погрешностей измерения температуры образцов заслуживают внимания следующие.

1. Неравномерный нагрев образца из-за градиента температуры вдоль нагревателя. В центральной части нагревателя на участке 40 мм изменение температуры по его высоте не превышало ± 5 К. Учитывая также, что максимальный размер образца никогда не превышал 10 мм, можно ожидать, что эта величина будет еще меньше.

2. Ошибка за счет несовершенства модели черного тела в образце. Согласно нашим оценкам эта величина составляет ± 4 К. Однако если учесть, что сама печь вместе с отверстиями в экранах для измерения температуры обладает большим коэффициентом черноты, то эта ошибка будет, несомненно, меньше.

3. Неточность поправки на поглощение излучателя смотровым стеклом в серии выполненных опытов составляла 2 %. При максималь-

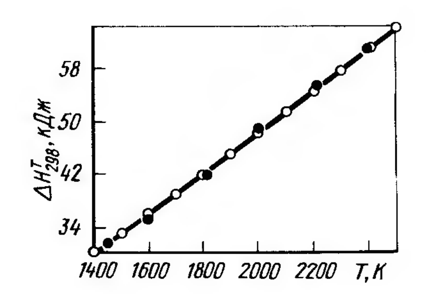


Рис. 10. Энтальпия вольфрама в интервале 1400 . . . 2400 K

ном значении этой поправки, равном 20 К, это вносит пренебрежимо малый вклад в общую погрешность измерения температуры.

4. Основная ошибка при измерении температуры пирометром ОМП-019 вносится его конструктивными особенностями. Согласно паспортным данным эта величина составляет 0,8 %.

С учетом всех видов ошибок суммарная ошибка при измерении температуры составит 0,9 %.

Масса блока выбрана таким образом, что изменение его температуры не превышает 1 К и не было необходимости вводить поправку на приведение измеренного количества тепла к 298 К.

Если учесть всю группу ошибок измерения энтальпии в настоящей методике (калибровка калориметра, измерение температуры образца и его массы), то общая аппаратурная погрешность равна 1,1 %.

Разброс данных измерений энтальпии вольфрама при одной и той же температуре, определенный по результатам пяти опытов, составил 0,4 %.

Таким образом, максимальная относительная ошибка измерения энтальпии

$$\delta\Delta H/\Delta H = 1{,}1 + 0{,}4 = 1{,}5\,\%. \qquad (2.26)$$

Для окончательного суждения о работе описанной калориметрической установки была измерена энтальпия вольфрама с использованием образца высокой чистоты.

Сопоставление наших данных, полученных в интервале 1400 . . . 2500 К, с наиболее надежными литературными [54, 55] показывает (рис. 10), что их различие во всем исследованном интервале температур не превышает 0,7 %, что в два раза меньше рассчитанной погрешности определения энтальпии.

2.3. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДОВ

Исследования теплот образования карбидов проведены путем сжигания навески карбида в калориметрической бомбе [122, 142, 144, 153 . . . 157, 167, 168]. Навеску исследуемого карбида помещают на специальной подставке в герметичную калориметрическую бомбу, которая снабжена устройством, позволяющим в нужный момент произвести поджигание карбида. В бомбу вводят очищенный кислород до давления (1,5 . . . 4,0) $\cdot 10^6$ Па и устанавливают ее в калориметр, имеющий, как правило, изотермическую оболочку.

Измерения имеют много общего с измерением энтальпии методом смешения. В опыте находят изменение температуры калориметра за счет сгорания данного количества исследуемого вещества. Зная константу калориметра, установленную в предварительных опытах, вычисляют количество теплоты, выделившееся при сгорании карбида. Это дает возможность найти стандартную энтальпию сгорания карбида. Затем по закону Гесса определяют стандартную энтальпию образования карбида, используя известные значения теплот образования продуктов реакции.

Конструкцию установки и методические особенности исследования энтальпии образования карбидов рассмотрим на примере установки, созданной в МГУ [50, 51] и использованной для прецизионного исследования энтальпий образования карбидов.

Установка (рис. 11) состоит из термостата, служащего для поддержания постоянной температуры оболочки калориметра, собственно калориметра и калориметрической бомбы. Поддержание постоянной температуры воды в термостате ($T = 298 \pm 0{,}002$ К) осуществляется автоматически с помощью нагревателя термостата, холодильника, высокочувствительного контактного термометра и регистрирующего термометра. Вода в термостате интенсивно перемешивается двумя мешалками.

Особенность калориметра в данной установке — отсутствие крышки в калориметрическом сосуде, которая обычно применяется для предотвращения испарения калориметрической жидкости (в данном случае воды) и связанных с этим ошибок измерения. Предотвращение испарения воды в калориметре достигается за счет нанесения на поверхность воды небольшого количества (10 . . . 20 капель) трансформаторного или вазелинового масла и герметизации оболочки калориметра крышкой.

Емкость калориметрического сосуда 3 л. Для ускорения главного периода опыта калориметрическую жидкость перемешивают мешалкой, приводимой в движение асинхронным двигателем (560 об/мин).

Для предотвращения передачи тепла от термостата к калориметру путем теплопроводности по оси мешалки используют теплоизоляционную муфту. Зазор между стенкой калориметрического сосуда и оболочкой, в которую он помещен, 10 мм.

Калориметрическая бомба (рис. 12) самоуплотняющегося типа [52], состоящая из корпуса, головки и накидной гайки, имеет два клапана для впуска и выпуска кислорода (клапан для выпуска газа на рис. 11 не показан). Впускной клапан соединен с трубкой, доходя-

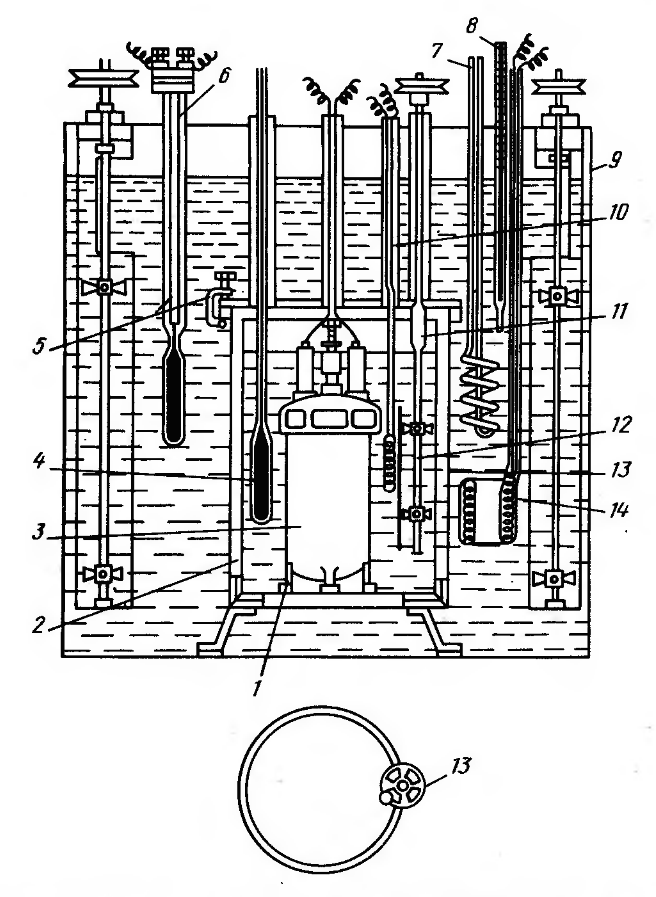
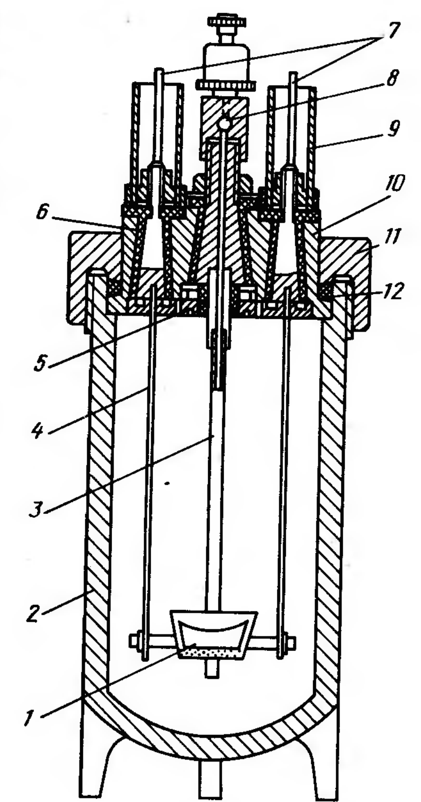


Рис. 11. Схема установки для определения энтельпии образования методом сжигания в калориметрической бомбе:
1 — боковая стенка гнезда; *2* — калориметрический сосуд; *3* — бомбе; *4* — термометр калориметра; *5* — крышка гнезда, в котором расположен калориметр; *6* — высокочувствительный контактный термометр; *7* — змеевик для охлаждения оболочки; *8* — термометр для регистрации температуры оболочки; *9* — внешняя станка водяной оболочки; *10* — нагреватель калориметра; *11* — теплоизоляционная муфта; *12* — ось мешалки; *13* — труба, в которой расположена мешалка; *14* — нагреватель оболочки. Внизу дан разрез калориметрического сосуда

щей почти до дна бомбы. Это облегчает промывание последней кислородом. Трубка одновременно может служить для крепления к ней кольца, на котором устанавливается тигель с образцом сжигаемого вещества. Серебряные электроды, соединенные с выводными контактами, служат для накаливания электрическим током платиновой проволоки с целью инициирования процесса горения.

Рис. 12. Схемы калориметрической бомбы:
1 – тигель с образцом сжигаемого вещества; *2* – корпус; *3* – трубка; *4* – серебряные электроды; *5*, *6* – эбонитовые втулки; *7* – выводные контакты; *8* – впускной клапан; *9* – трубка выводных контактов; *10* – головка; *11* – накидная гайка; *12* – резиновая прокладка



Уплотнение бомбы осуществляли резиновыми прокладками. Выводные контакты электрически изолированы от головки бомбы эбонитовыми втулками. Нижняя часть головки бомбы, в которой расположены уплотняющие конструктивные элементы, для предотвращения прямого воздействия сгорающего вещества футерована огнеупорным слоем.

Тепловое значение калориметрической системы (около 10880 Дж/К) было установлено путем сожжения в бомбе эталонной бензойной кислоты в восьми независимых опытах.

При определении теплоты образования карбида навеску его помещали в тонкостенную кварцевую чашечку, имевшую форму полусферы, которую вставляли в платиновый чехол такой же формы. Бомбу (емкостью 0,3 л) наполняли кислородом, очищенным от горючих примесей CO_2 и H_2O [353], до давления (1,5 . . . 3,0) 10^6 Па в зависимости от сжигаемого карбида. Необходимое давление кислорода определяли экспериментально в предварительных опытах. Его подбирали таким, чтобы сгорание навески было наиболее полным и не наблюдалось распыление твердых продуктов сгорания в бомбе.

Препарат поджигали хлопчатобумажной нитью массой 0,9 мг, воспламеняющейся от накаливания электрическим током платиновой проволочки. Благодаря дозировке электроэнергии отпала необходимость учета поправки на тепло, вводимое в бомбу при накале проволочки.

Перед началом опыта калориметр с помощью нагревателя выводили на необходимый температурный режим. Затем в начальном периоде

опыта определяли температурный ход калориметрической системы. В главном периоде проводили сжигание навески исследуемого вещества. После окончания процесса распределения выделившегося тепла наступает конечный период. В течение всего опыта через каждые 30 с измеряли температуру калориметра. Результаты измерения используются для вычисления исправленной на теплообмен величины подъема температуры в опыте.

Поправку на теплообмен к измеренному в опыте подъему температуры калориметра вводили с помощью формулы Реньо–Пфаундлера–Усова [52]:

$$\delta = nv_0 + \frac{v_к - v_0}{\Theta_к - \Theta_0}\left(\frac{t_0 + t_n}{2} + \sum_{1}^{n-1} t_i - n\Theta_0\right), \qquad (2.27)$$

где v_0, $v_к$ — скорости изменения температуры в начальном и конечном периодах опыта соответственно (равные соответствующей разности температур, деленной на число отсчетов температуры в периоде); Θ_0, $\Theta_к$ — средние температуры калориметра в начальном и конечном периодах опыта; t_0, $t_к$ — начальная и конечная температуры в главном периоде опыта; n — число отсчетов температуры в течение главного периода; t_i — значение температуры во время последовательных отсчетов на протяжении главного периода опыта.

Для того чтобы надежно установить стандартную теплоту сгорания карбида, необходимо тщательно контролировать полноту сгорания навески. Опыты показали, что полноту сгорания по металлу и углероду необходимо определять раздельно.

Для этой цели служил прибор, используемый обычно для определений очень малых количеств углерода и водорода в органических веществах [184]. Твердые продукты сгорания переносились в кварцевую лодочку, где прокаливались (дожигались) в приборах при 1323 К в течение 1,5 ч в токе кислорода. В результате устанавливали количество образующегося CO_2 (m_{CO_2}), выделившейся воды (m_{H_2O}) — продукты сгорания карбидов оказались несколько гигроскопичными — и изменение массы лодочки с продуктами сгорания (Δm). При вычислении по этим данным количеств недогоревшего углерода и металла необходимо принять во внимание следующие обстоятельства.

1. Твердые продукты сгорания карбидов адсорбируют в бомбе некоторое количество CO_2. Для его определения в специальных опытах продукты сгорания карбидов прокаливали при 1323 К в точке аргона, очищенного от кислорода. При этом учитывали поправку на образование CO_2 за счет реакции между недогоревшим углеродом и оксидом металла. В некоторых опытах можно было констатировать полное сгорание по углероду и металлу [14], так как убыль массы твердых продуктов сгорания при прокаливании в кислороде без поправки на гигроскопичность была равна количеству CO_2, найденному при

прокаливании в аргоне. Следовательно, в этих опытах весь выделившийся при прокаливании углекислый газ адсорбирован твердыми продуктами сгорания. Количество адсорбированного CO_2 (m'_{CO_2}) составляло от $0{,}2 \cdot 10^{-3}$ до $0{,}3 \cdot 10^{-3}$ г. Поэтому при расчете недогоревших углерода и металла принималось, что количество адсорбированного CO_2 равно тому количеству углекислого газа, которое было экспериментально найдено при прокаливании в кислороде твердых продуктов сгорания. Такой способ расчета содержит некоторый элемент неопределенности, поскольку количество адсорбированного CO_2 может варьироваться от $0{,}2 \cdot 10^{-3}$ до $0{,}3 \cdot 10^{-3}$ г. Однако суммарная поправка на недогорание углерода и металла может быть искажена менее чем на 0,01 % от измеряемой величины теплоты сгорания карбида, что несущественно.

2. Кварцевая лодочка с продуктами сгорания при выдерживании ее после прокаливания в шкафчике весов (около 20 мин) адсорбирует некоторые количества влаги из воздуха (m'_{H_2O}). Эта величина практически постоянна от опыта к опыту и равна $(0{,}10 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3}$ г.

Количества недогоревших металлов (m_{Me}) и углерода (m_C) рассчитывали по формулам

$$m_C = (m_{CO_2} - m'_{CO_2}) A_C / M_{CO_2}; \qquad (2.28)$$

$$m_{Me} = (m_{H_2O} + m_C + m'_{CO_2} - m'_{H_2O} - \Delta m) A_{Me}/1{,}25 M_{O_2} =$$
$$= m_{O_2} A_{Me}/1{,}25 M_{O_2}, \qquad (2.29)$$

где A_C, A_{Me} — атомные массы углерода и металла; M_{CO_2}, M_{O_2} — молекулярные массы CO_2 и кислорода; Δm — разность в массе лодочки с продуктами сгорания карбида до и после прокаливания; m_{O_2} — количество кислорода, присоединившегося к металлу при дожигании.

Газы, выпускавшиеся из бомбы, тщательно анализировались на содержание в них CO_2 и CO. Чувствительность анализа на CO составляла $\pm 3 \cdot 10^{-5}$ г CO. При заметных количествах CO (от $1 \cdot 10^{-4}$ г и выше) при расчетах необходимо вводить поправку на ее образование. Оксид металла из продуктов сгорания подвергался рентгенографическому анализу. Если кристаллическая модификация оксида отличается от той, что возникает при сжигании металла, то необходимо еще ввести поправку на теплоту соответствующего фазового перехода.

Сжигаемый карбид должен быть тщательно проанализирован на возможные примеси. На наличие примесей в результате расчета вводятся соответствующие поправки.

Общее количество тепла Q, переданное калориметру в результате сгорания навески карбида, вычисляли как произведение подъема температуры в главном периоде опыта с учетом необходимых поправок на тепловой параметр калориметра. При этом в результате вводят поправки на сгорание хлопчатобумажной нити, служившей для поджи-

гания препарата, на недогорание углерода и металла и на образование CO, вследствие чего получают величину Q'. Изотермическую энтальпию сгорания $(-\Delta U)$ препарата при начальной температуре калориметрического опыта в условиях сжигания в бомбе рассчитывали по формуле

$$-\Delta U = Q'/m. \qquad (2.30)$$

Для вычисления теплот сгорания чистых карбидов к измеренным величинам вводили поправки на примеси, содержащиеся в карбидах. Расчет проводили с использованием следующей системы термохимических уравнений:

$$MeC_x \text{ (чистый)} + \text{(примеси)} \xrightarrow{Q_1} \text{препарат } MeC_x; \qquad (2.31)$$

$$\text{препарат } MeC_x + n_1 O_2 \xrightarrow{Q_2} n_2 Me_k O_l + n_3 CO_2 + $$
$$+ \text{ продукты сгорания примесей}; \qquad (2.32)$$

$$\text{примеси} + n_4 O_2 \xrightarrow{Q_3} \text{продукты сгорания примесей}; \qquad (2.33)$$

$$MeC_x \text{ (чистый)} + (n_1 - n_2) O_2 \xrightarrow{Q_4} n_2 Me_k O_l + n_3 CO_2, \qquad (2.34)$$

где Q_1 – количество тепла, выделяющееся при растворении всех примесей в 1 г препарата; $Q_2 = (-\Delta U)$ – количество тепла, полученное при сгорании 1 г препарата.

Для расчетов использовали величину Q_1, взятую как среднее из значений, вычисленных по следующим двум крайним вариантам. В первом варианте предполагалось, что теплоты растворения всех металлических примесей и кремния равны величинам теплот присоединения их к углероду с образованием высших карбидов, а теплоты растворения кислорода, азота и водорода – величинам теплот образования высшего оксида, нитрида, гидрида. Во втором варианте предполагалось, что все примеси растворены в карбиде с теплотой растворения, равной нулю.

Величину Q_3 вычисляли по теплотам сгорания примесей (в свободном состоянии), содержащихся в 1 г препарата; данные для расчета Q_1, Q_2 и Q_3 взяты из справочника [114]. Теплоты сгорания чистых карбидов вычисляли по формуле

$$-(\Delta U)_{испр} = Q_4/a = (Q_1 + Q_2 + Q_3)/a, \qquad (2.35)$$

где a – количество карбида в 1 г препарата.

Величина ΔU, полученная как результат эксперимента, относится к изотермической реакции сгорания данного вещества при условиях, отличающихся от стандартных.

Обозначим символом ΔU_0 величину измерения внутренней энергии реакции сгорания карбида в стандартных условиях, т.е. когда начальные (навески карбида и кислорода) и конечные (оксид металла и CO_2) продукты находятся при давлении 101,325 кПа и температуре 298 К.

Тогда величину ΔU_0 можно выразить [50] как

$$-\Delta U_0 = -\Delta U + \Delta U_1 + \Delta U_2, \qquad (2.36)$$

где ΔU_1 – изменение внутренней энергии, обусловленное процессом перехода конечных веществ из стандартного состояния в начальное; ΔU_2 – изменение внутренней энергии, вызванное процессом перехода начальных веществ из стандартного состояния в конечное.

Несмотря на то что исходные вещества и продукты реакции находятся при равных давлениях, величина ΔU_0 является изменением внутренней энергии (а не энтальпии), поскольку в нее не входит работа, связанная с изменением объема системы.

Так как все участвующие в реакции газы при давлении 101,325 кПа (а именно к этому давлению приведена величина ΔU_0) достаточно хорошо подчиняются уравнению состояния идеального газа, то величину стандартной энтальпии сгорания можно вычислить по уравнению

$$\Delta H^{o}_{сгор} = \Delta U_0 + (n' - n) RT, \qquad (2.37)$$

где n', n – количества молей газов в правой и левой частях химического уравнения, описывающего процесс сгорания одного моля вещества.

Учитывая (2.36) и величину ΔU, получаемую из эксперимента, стандартную энтальпию сгорания можно выразить уравнением

$$\Delta H^{o}_{сгор} = -\Delta U - \Delta U_1 + \Delta U_2 + (n' - n) RT. \qquad (2.38)$$

Из всех поправок $[\Delta U_1, \Delta U_2, (n' - n) RT]$, вводимых для получения из экспериментальной величины ΔU величины стандартной энтальпии сгорания $\Delta H^{o}_{сгор}$, при исследовании карбидов [142, 153, 154, 174, 184, 185] существенной оказалась только поправка $(n' - n) RT$, которая для карбидов тантала [185] составляла около 2,93 кДж. Другие поправки оказались пренебрежимо малыми.

Следовательно, для случая сжигания карбидов имеем

$$\Delta H^{o}_{сгор} = -\Delta U + (n' - n) RT. \qquad (2.39)$$

Имея стандартные энтальпии сгорания карбида и образования получающихся в результате реакции оксидов $\Delta H_f (MeO_2)$ и $\Delta H_f (CO_2)$ по закону Гесса с использованием системы уравнений

$$MeC_{(тв)} + O_2 = MeO_{2\,(тв)} + CO_2 + \Delta H^{o}_{сгор}, \qquad (2.40)$$

$$C_{(тв)} + O_2 = CO_2 + \Delta H^{o}_f (CO_2), \qquad (2.41)$$

$$Me_{(тв)} + O_2 = MeO_2 + \Delta H^{o}_f (MeO_2) \qquad (2.42)$$

находят энтальпию образования карбида:

$$Me_{(тв)} + C_{(тв)} = MeC_{(тв)} + \Delta H^{o}_{сгор} [(\Delta H^{o}_f (CO_2) +$$
$$+ \Delta H^{o}_f (MeO_2)]. \qquad (2.43)$$

Как следует из уравнения (2.43), энтальпия образования карбида

$$\Delta H_f^\circ (MeC_{(\text{тв})}) = \Delta H^\circ_{\text{сгор}} - [\Delta H_f (CO_2) + \Delta H_f^\circ (MeO_2)]. \qquad (2.44)$$

Уравнение (2.44) позволяет заключить, что для надежного измерения энтальпии образования карбида (величина порядка 80...200 кДж/моль) необходимо знать с высокой точностью энтальпии его сгорания и энтальпии образования оксидов металла и углерода, так как искомая величина является разностью больших чисел, превышающих энтальпию образования карбида примерно на порядок.

Ошибка определения стандартных энтальпий образования карбидов металлов IV... V групп составляла 3...5 % [142, 153, 154, 174, 185]. Для повышения точности получаемых значений энтальпии образования целесообразно использовать такие термохимические реакции, при которых искомая величина незначительно отличалась бы от значений энтальпий, разностью которых она является.

Глава 3. МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ, СТАТИСТИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

3.1. ЭМПИРИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ В ОБЛАСТИ СРЕДНИХ И ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

При исследовании энтальпии и теплоемкости методом смешения вид эмпирических уравнений, используемых для аппроксимации экспериментальных данных, зависит от температурного интервала исследований, характера изменения теплоемкости с температурой в этом интервале и точности исходных экспериментальных данных по энтальпии.

В облести температур от 298 К и выше, где точность определения энтальпии сравнительно велика, для аналитического выражения температурной зависимости энтальпии и теплоемкости твердых веществ практически общепринятыми в мировой литературе являются уравнения, предложенные Майером и Келли [58]:

$$H_T^\circ - H_{298,15}^\circ = aT + bT^2 + cT^{-1} + d; \qquad (3.1)$$

$$C_p = a + 2bT - cT^{-2}. \qquad (3.2)$$

Уравнение (3.1) позволяет с высокой точностью (до 0,2...0,5 %) описать экспериментальные данные по энтальпии, а уравнение (3.2) с точностью до 1...2 % описать теплоемкость твердых веществ [24]. Последнее уравнение хорошо отражает более интенсивный рост и кривизну изменения теплоемкости с температурой при сравнительно низких температурах (298...800 К) и ее практически линейное изменение в области высоких температур (постоянство dC_p/dT).

Полиномы более высоких степеней температуры применяются

сравнительно редко (обычно в тех случаях, когда требуется далекая экстраполяция энтальпии и теплоемкости).

Так, в [24] использовались следующие полиномы теплоемкости:

$$C_p = a + bT - cT^{-2} + dT^2; \qquad (3.3)$$

$$C_p = a + bT - cT^{-2} + dT^2 + eT^3; \qquad (3.4)$$

$$C_p = a + bT - cT^{-2} + dT^2 + eT^3 + fT^4. \qquad (3.5)$$

Уравнение энтальпии

$$H_T^\circ - H_{298,15}^\circ = aT + bT^2 + cT^{-1} + dT^3 + e, \qquad (3.6)$$

соответствующее полиному (3.4), использовано также в монографиях Э.Стормса [9] и Л.Тота [10], т.е. полиномы более высоких степеней температуры применяются, как правило, в справочной и монографической литературе, где авторы стремятся обобщить результаты многих исследователей, а также тогда, когда наблюдается сложное изменение теплоемкости с температурой.

Ввиду того что температурный интервал исследований с использованием среднетемпературной установки составлял 298,15...1500 К и в процессе исследования аномалий теплоемкости не обнаружено, для аппроксимации температурной зависимости энтальпии и теплоемкости отдельных исследованных составов в этом интервале приняты уравнения Майера и Келли (3.1) и (3.2).

Эти уравнения получали методом наименьших квадратов на основе экспериментальных данных по энтальпии в интервале 500...1500 К с вводом очевидного условия при T = 298,15 К: $H_T^\circ - H_{298,15}^\circ = 0$. Для этой цели составлена программа по аппроксимации экспериментальных данных в области средних температур полиномом (3.1) методом наименьших квадратов с помощью транслятора Фортран для машин ЕС.

В области высоких температур, если не наблюдается каких-либо аномалий, теплоемкость изменяется с температурой практически линейно. В этом случае нет необходимости применять сложные аппроксимирующие полиномы. Поэтому, как рекомендуется в монографии [50] и принято в работах Левинсона [59...62], в работах [57, 64...67] по исследованию температурной зависимости энтальпии карбидов в области гомогенности при температурах 1300...2500 К использованы следующие аппроксимирующие полиномы энтальпии и теплоемкости:

$$H_T^\circ - H_{298,15}^\circ = aT + bT^2 + c; \qquad (3.7)$$

$$C_p = a + 2bT. \qquad (3.8)$$

Для получения полиномов (3.7) по экспериментальным данным на языке "Алгол" была составлена программа по обработке экспериментальных данных методом наименьших квадратов на электронно-

счетной машине "Минск-22", которая использовалась в работах [57, 64...67].

В работах [57, 64, 65] при исследовании температурной зависимости энтальпии карбидов титана, циркония и ниобия в области гомогенности был обнаружен более интенсивный рост энтальпии нестехиометрических карбидов при температурах выше 2200 К. В интервале температур 1200.. 2200 К экспериментальные величины энтальпии хорошо описывались полиномами (3.7). Выше 2200 К экспериментальные значения энтальпии почти всех нестехиометрических карбидов были выше полученных путем экстраполяции по уравнению (3.7), причем разность экстраполированных и экспериментальных значений энтальпии возрастала с ростом температуры. При анализе указанного увеличения энтальпии, которое обозначим $\delta(\Delta H^T_{298,15})$, обнаружено [68, 69], что зависимость

$$\ln \delta (\Delta H^T_{298,15}) = f(1/T) \qquad (3.9)$$

имеет линейный характер. Это согласно [70, 71] позволило предположить, что отмеченная аномалия температурного роста энтальпии связана с образованием в решетках карбидов термических вакансий. Дополнительную энтальпию, связанную с их образованием, можно выразить формулой

$$\delta(\Delta H^T_{298,15}) = UP \exp(-U/RT), \qquad (3.10)$$

где U — энтальпия образования вакансий; P — энтропийный множитель, определяющий их концентрацию; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

В уравнении (3.10) произведение $P \exp(-U/RT)$ имеет физический смысл концентрации вакансий. Учитывая линейность зависимости (3.9), величину U в уравнении (3.10) определяют из соотношения

$$U = \mathrm{tg}\,\alpha R. \qquad (3.11)$$

Подставляя затем ее в уравнение (3.10), определяют множитель P.

Дополнительную теплоемкость, связанную с образованием термических вакансий, определяют путем дифференцирования уравнения (3.10) по температуре:

$$\Delta C_p = (U^2/RT^2) P \exp(-U/RT). \qquad (3.12)$$

Тогда для всего температурного интервала уравнения энтальпии и теплоемкости можно получить путем сложения уравнений (3.7) и (3.10), а также (3.8) и (3.11) соответственно:

$$H^0_T - H^0_{298,15} = aT + bT^2 + UP \exp(-U/RT) + c; \qquad (3.13)$$

$$C_p = a + 2bT + (U^2/RT^2) \exp(-U/RT). \qquad (3.14)$$

Следует подчеркнуть, что уравнения (3.13) и (3.14) пригодны для всего исследованного интервала температур (1300 . . . 2500 К), поскольку члены с экспонентой в них быстро уменьшаются, приобретая ниже 2200 К ничтожное значение. Это позволяет не учитывать их ниже температуры 2200 К. Более подробно способ получения уравнений (3.13) и (3.14) изложен в гл. 4 на примере экспериментальных данных системы TiC_{1-x}.

3.2. УРАВНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНО-КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭНТАЛЬПИИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ ДЛЯ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Перечисленные выше аппроксимационные уравнения были предложены для соединений постоянного состава. Являясь функцией только температуры, они достаточно хорошо выполняют свое основное назначение — температурную интерполяцию. При исследовании термодинамических свойств соединений переменного состава они имеют ограниченную ценность, поскольку позволяют определить энтальпию и теплоемкость только для конкретных исследованных составов. Задача же заключается в том, чтобы, имея экспериментальные данные для сравнительно ограниченного числа составов, получить интерполяционные уравнения в виде функции двух переменных — температуры и состава, позволяющие проводить интерполяцию соответствующих свойств не только по температуре, но и по составу.

Первые попытки получить уравнение температурно-концентрационной зависимости энтальпии, а затем и теплоемкости предприняты в работах А.С.Болгара с сотрудниками [8, 72...74]. При этом первоначально в работах [72, 73] для энтальпии и теплоемкости предложены уравнения

$$H^0_T - H^0_{298,15} = (1 + Kx)(aT + bT^2 + cT^{-1} + d); \qquad (3.15)$$

$$C_p = (1 + Kx)(a + 2bT - cT^{-2}) \qquad (3.16)$$

для соединений с линейной зависимостью свойств от состава и уравнения

$$H^0_T - H^0_{298,15} = (1 + Kx + Lx^2)(aT + bT^2 + cT^{-1} + d); \qquad (3.17)$$

$$C_p = (1 + Kx + Lx^2)(a + 2bT - cT^{-2}) \qquad (3.18)$$

для соединений с нелинейной зависимостью свойств от состава. Таким образом, уравнение температурно-концентрационной зависимости энтальпии находили в виде функции с разделяющимися переменными:

$$H^0_T - H^0_{298} = \varphi(x) f(T). \qquad (3.19)$$

Функцию температуры представляли в виде полинома Майера и Келли, а вид функции состава зависел от вида изотерм энтальпии. В

уравнениях (3.15) ... (3.18) x — переменная в формуле MeN_{1-x}. При этом функцию $f(T)$ находили методом наименьших квадратов на основе своей совокупности экспериментальных данных, предварительно выраженных в относительных единицах. В качестве таких единиц выбирали величину энтальпии при произвольной, но постоянной температуре для всех составов. Функцию $\varphi(x)$, описывающую концентрационную зависимость, рассчитывали также методом наименьших квадратов из значений энтальпий разных составов при фиксированной температуре, в качестве которой выбирали обычно среднюю температуру опыта, где точность определения энтальпии наиболее высока.

Недостатками описанной методики расчета являются некоторая произвольность выбора функции $f(T)$, недостаточно хорошее описание этими уравнениями теплоемкости для отдельных составов (не случайно в работах [72, 73] уравнения теплоемкости для отдельных составов не приводятся), а также трехкратное использование при выводе уравнений (3.15) и (3.17) метода наименьших квадратов, что на втором и третьем этапах обработки приводит к операциям с коррелированными на предыдущих стадиях обработки значениями. При этом не выполняется закон нормального распределения ошибок [75]. Это, в свою очередь, делает некорректным повторное применение метода наименьших квадратов и невозможным применение статистических закономерностей для расчета доверительных границ коэффициентов уравнений с целью проверки их статистической адекватности.

В работах [8, 74] были предложены уравнения температурно-концентрированной зависимости энтальпии и теплоемкости вида

$$H_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ} = e^{-(K+LT)x}(aT + bT^2 + cT^{-1} + d); \tag{3.20}$$

$$C_p = e^{-(K+LT)}[a + 2b - cT^{-2} - Lx(H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})x] = 0. \tag{3.21}$$

Уравнение (3.20) находили путем использования сглаженных значений энтальпии из полученных методом наименьших квадратов уравнений Майера и Келли для препаратов отдельных составов нитридов в области гомогенности. Обработкой этих значений при фиксированных температурах находили параметр L в показателе экспоненты и $H_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ}$ для $MeN_{1,00}$. При описании концентрационной зависимости функцией с одним параметром e^{-Lx} обнаружено, что L линейно зависит от температуры (для систем TiN_{1-x} и ZrN_{1-x}). На основе полученного набора L_i и энтальпии $MeN_{1,00}$ методом наименьших квадратов рассчитаны их температурные зависимости и найдены уравнения типа (3.20) для систем TiN_{1-x}; ZrN_{1-x}; VC_{1-x} и HfC_{1-x}. При этом оказалось, что для систем VN_{1-x} и HfN_{1-x} коэффициент $L = 0$.

Хотя в этом случае и удалось несколько лучше описать теплоемкость для отдельных составов, тем не менее в указанной методике

также трехкратно использован метод наименьших квадратов с вытекающими отсюда недостатками.

Первоначально в работах [76...79] была предпринята попытка усовершенствовать методику получения уравнений типа (3.15) ... (3.18), причем для энтальпии карбидов при высоких температурах в области гомогенности предложены уравнения

$$H_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ} = (1 - Kx)(aT + bT^2 + d); \tag{3.22}$$

$$H_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ} = (1 - Kx - Lx^2)(aT + bT^2 + d) \tag{3.23}$$

для карбидов с линейной и нелинейной зависимостью энтальпии и теплоемкости от состава соответственно. Здесь x представляет собой параметр состава в формуле MeC_{1-x}. В этих уравнениях функцию

$$f(T) = aT + bT^2 + d \tag{3.24}$$

находили путем линейной экстраполяции по параметру x коэффициентов a_i, b_i и d_i уравнений энтальпии для отдельных составов к составу с $x = 0$, т.е. к составу $MeC_{1,0}$. Для определения коэффициентов K и L в уравнении (3.23) через каждые 100 К строят изотермы относительных величин энтальпии:

$$[H_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ}(MeC_{1-x})]/f(T) = \varphi(x). \tag{3.25}$$

Уравнения (3.22) или (3.23) принимают вид соответствующей функции состава

$$\varphi(x) = 1 - Kx \text{ или } \varphi(x) = 1 - Kx - Lx^2 \tag{3.26}$$

при линейной и нелинейной зависимости энтальпии от состава соответственно. Так, асли зависимость энтальпии от состава нелинейна, получаем набор значений $\varphi(x)$ для каждой изотермы, по которым составляются уравнения

$$\begin{aligned} \varphi(x_1) &= 1 - Kx_1 - Lx_1^2; \\ \varphi(x_2) &= 1 - Kx_2 - Lx_2^2; \\ &\vdots \\ \varphi(x_n) &= 1 - Kx_n - Lx_n^2. \end{aligned} \tag{3.27}$$

Число таких уравнений для каждои изотермы равно числу n исследованных составов в данной системе. В эти уравнения подставляют значения $\varphi(x)$, найденные по соотношению (3.25).

Совокупность уравнений типа (3.27) для всех изотерм решается совместно методом средних [80] для определения коэффициентов K и L в функции $\varphi(x)$. Достоинство этого метода заключается в том, что он не накладывает ограничений на исходные данные, не требует, например, чтобы ошибки в исходных данных подчинялись закону нор-

мального распределения, хотя этот метод менее строг, чем метод наименьших квадратов.

Такой способ нахождения уравнений (3.22) и (3.23), с одной стороны, отличается определенностью процедуры нахождения $f(T)$, а с другой — учитывает особенности изменения энтальпии и теплоемкости с изменением состава во всем температурном интервале, а не только при средней температуре опыта. Однако при использовании этой методики расчета имеются те же трудности при проверке адекватности уравнений температурно-концентрационной зависимости данной выборке экспериментальных данных и в оценке доверительных границ коэффициентов полученных уравнений, что и в предыдущих методиках.

Кроме того, затрудняется дальнейшее использование этих уравнений для расчета температурно-концентрационных зависимостей энтропии и приведенной энергии Гиббса изученных систем, так как трудно ожидать, что найденная функция состава останется неизменной и для этих термодинамических функций.

Поэтому в работах [82...85] были предложены уравнения другого вида, получение которых из экспериментальных данных связано с однократным применением метода наименьших квадратов. При этом для карбидов в области высоких температур, где теплоемкость является линейной функцией как температуры, так и состава, в работе [151] предложено уравнение

$$H_T^o - H_{298,15}^o = A + Bx + CxT + DT + ET^2. \qquad (3.28)$$

Путем дифференцирования уравнения (3.29) по температуре для теплоемкости имеем

$$C_p = D + 2ET + Cx. \qquad (3.29)$$

Анализируя эти уравнения, видим, что при данной температуре они линейны относительно состава, выражаемого параметром x в формуле MeC_{1-x}, и, кроме того, уравнение теплоемкости (3.29) при данном составе линейно относительно температуры.

В случае, если энтальпия и теплоемкость обнаруживают нелинейное изменение с изменением состава, а измерения выполнены в области высоких температур, где теплоемкость изменяется с температурой практически линейно, предлагаются следующие полиномы температурно-концентрационной зависимости энтальпии и теплоемкости [85]:

$$H_T^o - H_{298,15}^o = A + Bx + CxT + DT + ET^2 + Lx^2T; \qquad (3.30)$$

$$C_p = D + 2ET + Cx + Lx^2. \qquad (3.31)$$

При анализе их видим, что при фиксированной температуре они нелинейны относительно состава за счет введенного в уравнение энтальпии члена Lx^2T, а уравнение теплоемкости при постоянном составе линейно относительно температуры.

Если исследование энтальпии и теплоемкости проводилось в среднетемпературном интервале (298...1500 K), то при линейной зависимости от состава предложены следующие аппроксимирующие полиномы энтальпии и теплоемкости:

$$H_T^o - H_{298,15}^o = A + Bx + CxT + DT + ET^2 + KT^{-1}; \qquad (3.32)$$

$$C_p = D + 2ET + Cx - KT^{-2}. \qquad (3.33)$$

При T = const они линейны относительно параметра состава x.

И, наконец, при нелинейном изменении свойств с составом в среднетемпературном интервале для аппроксимации температурно-концентрационной зависимости энтальпии и теплоемкости предлагается использовать следующие уравнения:

$$H_T^o - H_{298,15}^o = A + Bx + CxT + DT + ET^2 + Lx^2T + KT^{-1}; \qquad (3.34)$$

$$C_p = D + 2ET - KT^{-2} + Cx + Lx^2. \qquad (3.35)$$

Необходимо отметить, что для обработки среднетемпературных данных по энтальпии соединений с нелинейной зависимостью свойств от состава был использован также полином вида

$$H_T^o - H_{298}^o = A + BxT^2 + CxT + DT + ET^2 + Lx^2T + KT^{-1},$$

содержащий член BxT^2. При дифференцировании этого полинома получаем более сложное выражение для температурно-концентрационной зависимости теплоемкости:

$$C_p = D + 2ET + 2BxT + Cx + Lx^2. \qquad (3.36)$$

Однако, как будет показано в гл. 6, это не привело к существенному улучшению описания энтальпии и теплоемкости исследованных систем, и этот полином в дальнейшем не использовался.

Использование этих уравнений позволяет перейти на более высокий по сравнению с традиционным уровень обобщения экспериментального материала, так как дает возможность по экспериментальному материалу для ограниченного числа составов вести расчет термодинамических функций соединений любого из промежуточных составов. Кроме того, такой способ обработки экспериментальных данных позволяет использовать математическую статистику для оценки достоверности получаемых результатов: рассчитать средние квадратические отклонения уравнений температурно-концентрационной зависимости энтальпии, доверительные границы коэффициентов уравнений, определить их статистическую адекватность.

Применение этих уравнений возможно в том случае, если экспериментально установлено, что энтальпия в исследуемой системе изменяется с составом монотонно, не проходя через многократные минимумы и максимумы. В последнем случае требуются более сложные поли-

номы, использование которых вряд ли оправдано. Для аппроксимации экспериментальных данных полиномами (3.28), (3.30), (3.32) и (3.34) на языке "Фортран" для ЭВМ ЕС-1020 разработаны программы с использованием метода наименьших квадратов. Эти программы предусматривают также расчет доверительных границ коэффициентов уравнений, математический формализм которого приводится в п. 3.4.

3.3 ДОВЕРИТЕЛЬНЫЕ ГРАНИЦЫ ВЫЧИСЛЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ ЭНТАЛЬПИИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ

В работах А.Н.Корнилова [87, 88] разработан математический аппарат, позволяющий рассчитать доверительные границы значений энтальпии и теплоемкости, получаемых с помощью линейных [87] и нелинейных [88] аппроксимирующих полиномов. Методика позволяет также вычислять ошибки не только интерполируемых, но и экстраполируемых значений. В работе [88] приведен математический аппарат по расчету доверительных границ энтальпии и теплоемкости, получаемых с помощью полинома вида

$$H^0_T - H^0_{298} = aT + bT^2 + c\lg T + d. \qquad (3.37)$$

Этот аппарат применен нами для полиномов другого вида и только в той части, которая предусматривает вычисление доверительных границ энтальпии и теплоемкости, поскольку соответствующие аппроксимирующие уравнения были нами уже получены.

При расчете доверительных границ значений энтальпии и теплоемкости, вычисленных с помощью полиномов, используемых для аппроксимации опытных данных при высоких температурах, исходными данными были следующие:

а) выборка экспериментальных данных, состоящая из n пар T_i — — $\Delta H^{T_i}_{298,15}$, где $\Delta H^{T_i}_{298,15}$ — экспериментальное значение энтальпии, соответствующее температуре T_i;

б) уравнение температурной зависимости энтальпии, полученное по указанной выше выборке экспериментальных данных:

$$\Delta H^T_{298,15} = aT + bT^2 + c; \qquad (3.38)$$

в) критерий Стьюдента $t_{0,05}$ для уровня значимости 0,05 (95 %-ный доверительный интервал, принимаемый обычно в термодинамике), который определяется в данном случае для $n - 3$ степеней свободы в соответствии с числом коэффициентов в аппроксимирующем полиноме (3.38).

Задача состоит в получении температурной зависимости доверительных границ энтальпии ($t_{0,05}S_{\Delta H}$) и теплоемкости ($t_{0,05}S$).

Форма представления доверительных границ вычислительных значений энтальпии и теплоемкости при высоких температурах дана ниже.

T, К	$t_{0,05}S_{\Delta H}$, Дж/моль	$t_{0,05}S_{cp}$, Дж/(моль · К)
1300	...	...
1400	...	...
2500	...	...

Указанные величины вычисляют по формулам:

$$t_{0,05}S_{\Delta H} = t_{0,05}S_0 \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{U_1^2}{[\varphi_1^2]} + \frac{U_2^2}{[\varphi_2^2]}}\ ; \qquad (3.39)$$

$$t_{0,05}S_{cp} = t_{0,05}S_0 \sqrt{\frac{1}{[\varphi_1^2]} + \frac{\partial U_2/\partial T}{[\varphi_2^2]}}\ . \qquad (3.40)$$

В этих уравнениях квадратные скобки обозначают сумму, как это обычно принято в методике наименьших квадратов [86, 89].

Ниже дана расшифровка параметров, входящих в эти формулы. В этих уравнениях дисперсия S_0 определяется выражением

$$S_0 = \sqrt{[1/(n-3)]\Sigma(\Delta H^{T_i}_{298,\text{ эксп}} - \Delta H^{T_i}_{298,\text{ выч}})}. \qquad (3.41)$$

Величины U_1 и U_2 находят по формулам

$$U_1 = \psi_1,\ U_2 = \psi_2 - \alpha\psi_1. \qquad (3.42)$$

Функции ψ_1 и ψ_2 рассчитывают из соотношений

$$\psi_1 = T - T_0;\quad \psi_2 = T^2 - T_0^2. \qquad (3.43);\ (3.44)$$

В этих соотношениях T — одна из температур; T_0 — температура, при которой вычисленное по уравнению (3.38) значение энтальпии $\Delta H^{T_0}_{298,15}$ будет равно среднему значению энтальпии во всем температурном интервале, т.е.

$$\Delta H^T_{298,15} = (\Sigma\Delta H^T_{298,15})/n. \qquad (3.45)$$

T_0 в выражениях (3.43) находили методом последовательных приближений с использованием следующей рекуррентной формулы:

$$T_{0,n} = T_{0(n-1)} - \delta_{n-1}/l. \qquad (3.46)$$

При этом величины δ_n и l вычисляли по уравнениям:

$$\delta_n = a(T_{0,n} - \bar{T}) + b(T_0^2 - \bar{T}^2); \qquad (3.47)$$

$$l = (\Delta H^{T_{max}}_{298,15} - \Delta H^{T_{min}}_{298,15})/(T_{max} - T_{min}). \qquad (3.48)$$

В последнем соотношении $\Delta H^{T_{max}}_{298,15}$ — значение энтальпии при максимальной температуре T_{max} в данной выборке экспериментальных данных; $\Delta H^{T_{min}}_{298,15}$ — значение энтальпии при минимальной температуре T_{min} в данной выборке экспериментальных данных.

При использовании рекуррентной формулы (3.46) в качестве первого приближения выбирали

$$T_0 = \bar{T} = [T]/n. \quad (3.49)$$

Приближения прекращают при $\delta_n \leqslant 0{,}5$.

Величину α в уравнении (3.42) находят из равенства

$$\alpha = [f_1 f_2]/[f_1^2], \quad (3.50)$$

где $f_1 = T - \bar{T},\ f_2 = T^2 - \bar{T}^2, \quad (3.51)$

$\bar{T}$ вычисляли по уравнению (3.49), а $\bar{T}^2$ – по формуле

$$\bar{T}^2 = [T^2]/n. \quad (3.52)$$

Функции φ_1 и φ_2 рассчитывали по следующим зависимостям:

$$\varphi_1 = f_1;\ \ \varphi_2 = f_2 - \alpha\varphi_1. \quad (3.53)$$

Наконец, величину $\partial U_2/\partial T$ из формулы (3.40) вычисляли по соотношению

$$\partial U_2/\partial T = 2T - \alpha. \quad (3.54)$$

С использованием приведенных выше зависимостей на языке "Фортран" составлена программа для вычисления доверительных границ энтальпии и теплоемкости на ЭВМ ЕС-1020. С ее применением проведена статистическая аттестация экспериментальных данных по исследованию энтальпии и теплоемкости карбидов при высоких температурах, которые приведены в главах 4 и 5.

Следует отметить, что применение этой методики к полиному

$$H_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ} = aT + bT^2 + cT^{-1} + d \quad (3.55)$$

сопряжено с математическими трудностями.

3.4. ДОВЕРИТЕЛЬНЫЕ ГРАНИЦЫ КОЭФФИЦИЕНТОВ ИНТЕРПОЛЯЦИОННЫХ УРАВНЕНИЙ

Расчет доверительных границ коэффициентов аппроксимирующих полиномов необходим для того, чтобы определить статистическую значимость коэффициентов и таким образом скорректировать вид полинома. Так, согласно [75], если величина доверительного интервала близка или превышает величину соответствующего коэффициента, то членом с таким коэффициентом в аппроксимирующем полиноме можно пренебречь.

Доверительные границы полиномов, принятых для обработки экспериментальных данных, рассчитывали по методике, описанной в работе [80]. Эта методика использована в нашей работе применительно к полиномам (3.1), (3.29), (3.31), (3.33) и (3.35). Рассмотрим ее на примере определения доверительных границ для самого простого из перечисленных полиномов (3.1).

При расчете полинома (3.1) методом наименьших квадратов по n парам $T_i - \Delta H_{298,15}^{T_i}$ его удобно записать в виде

$$\Delta H_{298}^{T_i} = aT_i + bT_i^2 + cT_i^{-1} + dT_i^{0}, \quad (3.56)$$

где i изменяется от 1 до n.

Для удобства обработки умножим уравнение (3.56) на T_i:

$$c + dT_i + aT_i^2 + bT_i = \Delta H_{298,15}^{T_i}\ T_i. \quad (3.57)$$

На основе этого уравнения для определения коэффициентов a, b, c и d составляют следующую систему нормальных уравнений:

$$nc + [T_i]d + [T_i^2]a + [T_i^3]b = [\Delta H_{298,15}^{T_i} T_i]; \quad (3.58)$$

$$[T_i]c + [T_i^2]d + [T_i^3]a + [T_i^4]b = [\Delta H_{298,15}^{T_i} T_i^2]; \quad (3.59)$$

$$[T_i^2]c + [T_i^3]d + [T_i^4]a + [T_i^5]b = [\Delta H_{298,15}^{T_i} T_i^3]; \quad (3.60)$$

$$[T_i^3]c + [T_i^4]d + [T_i^5]a + [T_i^6]b = [\Delta H_{298,15}^{T_i} T_i^4]. \quad (3.61)$$

Решая эту систему нормативных уравнений, определяют коэффициенты a, b, c и d полинома (3.56). Дисперсию коэффициентов полинома (3.56) вычисляют по формуле

$$M_x = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} (\Delta H_{298,15\,\text{эксп}}^{T_i} - \Delta H_{298,15\,\text{выч}}^{T_i})^2/[G_x(n-m)]}, \quad (3.62)$$

где $\Delta H_{298,15\,\text{эксп}}^{T_i}$ – экспериментальные значения энтальпии; $\Delta H_{298,15\,\text{выч}}^{T_i}$ – значения энтальпии, вычисленные для тех же температур с помощью полинома (3.56); n – число экспериментальных значений энтальпии в данной выборке; m – число коэффициентов в аппроксимирующем полиноме (в данном случае $m = 4$); G_x – величина, равная отношению определителя, составленного из коэффициентов нормальных уравнений (3.58) ... (3.61), к тому минору, который получается путем вычеркивания из него строки и столба с номером x.

Определитель K, составленный из коэффициентов нормальных уравнений (3.58) ... (3.61), имеет вид

$$K = \begin{vmatrix} n & [T_i] & [T_i^2] & [T_i^3] \\ [T_i] & [T_i^2] & [T_i^3] & [T_i^4] \\ [T_i^2] & [T_i^3] & [T_i^4] & [T_i^5] \\ [T_i^3] & [T_i^4] & [T_i^5] & [T_i^6] \end{vmatrix}. \quad (3.63)$$

Величины G_x для коэффициентов *c, d, a* и *b* получают из соотношений

$$G_c = \frac{K}{\begin{vmatrix} [T_i^2] & [T_i^3] & [T_i^4] \\ [T_i^3] & [T_i^4] & [T_i^5] \\ [T_i^4] & [T_i^5] & [T_i^6] \end{vmatrix}}; \quad G_d = \frac{K}{\begin{vmatrix} n & [T_i^2] & [T_i^3] \\ [T_i^2] & [T_i^4] & [T_i^5] \\ [T_i^3] & [T_i^5] & [T_i^6] \end{vmatrix}} \quad (3.64); \ (3.65)$$

$$G_e = \frac{K}{\begin{vmatrix} n & [T_i] & [T_i^3] \\ [T_i] & [T_i^2] & [T_i^4] \\ [T_i^3] & [T_i^4] & [T_i^6] \end{vmatrix}}; \quad G_b = \frac{K}{\begin{vmatrix} n & [T_i] & [T_i^2] \\ [T_i] & [T_i^2] & [T_i^3] \\ [T_i^2] & [T_i^3] & [T_i^4] \end{vmatrix}} \quad (3.66); \ (3.67)$$

С использованием критерия Стьюдента $t_{0,05}$ (для 95 %-ного доверительного интервала), который определяют по соответствующим таблицам для $n-m$ степеней свободы, искомые доверительные границы получают по формулам:

$$\delta_e = \mu_e t_{0,05}; \quad \delta_b = \mu_b t_{0,05}; \qquad (3.68)$$

$$\delta_c = \mu_c t_{0,05}; \quad \delta_d = \mu_d t_{0,05}. \qquad (3.69)$$

Описанный выше математический формализм определения доверительных границ коэффициентов введен в программы по аппроксимации экспериментальных данных соответствующими полиномами.

3.5. РАСЧЕТ УРАВНЕНИЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ДЛЯ ИНТЕРВАЛА ТЕМПЕРАТУР 0 . . . 3000 К

При исследовании энтальпии методом смешения результаты представляют обычно с помощью полиномов, описанных в п. 3.1.

Значения теплоемкости при этом получают путем дифференцирования полиномов энтальпии по температуре.

При этом авторы различных справочных [11, 90] и монографических [9] изданий допускают порой значительную экстраполяцию как в область высоких, так и в область низких температур. Так как эмпирические уравнения не имеют физического смысла, то это зачастую приводит к значительным различиям в значениях теплоемкости, полученных в оригинальных работах и приводимых в этих изданиях, которые, как будет показано в главах 4 . . . 7, достигают порой величин 20 %. Значения энтальпии при этом, полученные в оригинальных работах и приводимые в справочных изданиях, совпадают, как правило, в пределах 1 . . . 2 % и поэтому при выборе значений теплоемкости трудно отдать предпочтение кому-либо из авторов.

По этой причине в работах [91 . . . 95] предложены вид и методика получения уравнений теплоемкости, пригодных для надежного определения этой величины в широком интервале температур (0 . . . 3000 К).

При выводе этих уравнений исходили из квантовой теории теплоемкости Эйнштейна и Дебая, а также из некоторых следствий, вытекающих из теории Борна и Кармана [96].

Эйнштейн, используя квантовый постулат Планка и статистику Больцмана, разработал теорию теплоемкости исходя из предположения, что колебания отдельных атомов можно рассматривать как колебания квантовых гармонических осцилляторов с одной и той же частотой ω. Согласно теории Эйнштейна теплоемкость при постоянном объеме одного моля вещества

$$C_V = \frac{3R(\Theta_E/T)\exp(\Theta_E/T)}{[\exp(\Theta_E/T) - 1]^2} = 3E(\Theta_E/T), \qquad (3.70)$$

где $E(\Theta_E/T)$ — функция теплоемкости одномерного гармонического осциллятора; Θ_E — характеристическая температура Эйнштейна: $\Theta_E = h c\omega/k$ (здесь k — постоянная Больцмана).

В формуле (3.70) лишь параметр ω, называемый частотой собственных колебаний, зависит от рода тела и должен быть найден особо. Обычно вычисляют и дают в таблицах теплоемкость $C_V(E)$ как функцию Θ_E/T. При этом теплоемкость вычисляют, как правило, для трехмерного осциллятора [50].

Формула Эйнштейна (3.70) при $T \to 0$ дает $C_V = 0$, что находится в согласии с третьим законом термодинамики, а при $T \to \infty$ величина $C_V(E)$ стремится к классическому пределу $3R$, вытекающему из эмпирического закона Дюлонга и Пти. Она дает удовлетворительные результаты при не слишком низких температурах, чего нельзя сказать о температурах, близких к 0 К.

В этом интервале температур лучшее согласие с опытом дает формула Дебая. При выводе формулы Дебай рассматривал одноатомное кристаллическое тело как континуум, имеющий бесконечно большое число собственных колебаний с частотами от 0 до ω_{max}. Функция распределения этих частот имеет вид

$$f(\omega) = c\omega^2, \qquad (3.71)$$

а при $\omega > \omega_{max}$ функция $f(\omega) = 0$.

Уравнение Дебая для теплоемкости при постоянном объеме имеет

$$C_V(D) = 3D(\Theta_D/T). \qquad (3.72)$$

В формуле (3.72) Θ_D — характеристическая температура Дебая: $\Theta_D = hc\omega_{max}/k$.

Как и в предыдущем случае, $C_V(D)$ обычно приводится в таблицах как функция Θ_D.

Формула Дебая дает хорошее согласие с опытом и для твердых тел она предпочтительнее формулы Эйнштейна. Однако, за исключением небольшого интервала низких температур, обе формулы дают практичаски совпадающие результаты. C_V по формуле Дебая, как и по формуле Эйнштейна, стремится к нулю при $T \to 0$ и к пределу $3R$ при $T \to \infty$. Теория теплоемкости Эйнштейна и Дебая позволяет вычислять C_V только для простых тел.

Борн и Карман [96] в своей динамической теории кристаллической решетки предложили способ вычисления теплоемкости при постоянном объеме для сложных соединений. В этой теории кристалл рассматривается как система гармонических осцилляторов, частоты которых соответствуют собственным частотам кристалла. Теплоемкость сложного соединения согласно этой теории может быть записана в виде комбинации функций:

$$C_V = D(\Theta_D/T) + (n-1)E(\Theta_C/T), \tag{3.73}$$

где $D(\Theta_D/T)$ и $E(\Theta_E/T)$ — функции Дебая и Эйнштейна для трехмерного осциллятора; n — число атомов в молекуле вещества.

Дли бинарных соединений формула упрощается:

$$C_V = D(\Theta_D/T) + E(\Theta_E/T). \tag{3.74}$$

До сих пор рассматривались способы вычисления только решеточной части теплоемкости C_V, т.е. теплоемкости при постоянном объеме. Практически же используемый в термодинамических расчетах является чаще всего теплоемкость при постоянном давлении C_p. Помимо решеточной части (C_V), она включает в себя теплоемкость, обусловленную ангармонизмом колебаний атомов $(C_p - C_V)$, электронную, магнитную, дополнительную теплоемкость за счет образования термических вакансий, термического возбуждения электронов, а также другие вклады [97 . . . 99]. В соответствии с этим формулу для вычисления C_p можно записать в виде

$$C_p = C_V + C_{\text{анг}} + C_{\text{эл}} + C_{\text{вак}} + C_m + C_f + \ldots, \tag{3.75}$$

где C_V — теплоемкость решетки; $C_{\text{анг}}$ — ангармоническая составляющая теплоемкости; $C_{\text{эл}}$ — электронная теплоемкость; $C_{\text{вак}}$ — вклад термических вакансий [см. уравнение (3.12)]; C_f — теплоемкость, обусловленная термическим возбуждением электронов; C_m — магнитный вклад.

Если вещество не претерпевает фазовых переходов и расчет ведется для интервала температур, где эффект образования вакансий еще не наблюдается, то при выводе уравнения температурной зависимости теплоемкости можно ограничиться только первыми тремя членами уравнения (3.75).

При умеренно низких температурах наибольший вклад в теплоемкость вносит решеточная составляющая C_V [99], которую для бинарных соединений можно вычислить по формуле (3.74).

Рассмотрим способы вычисления ангармонической и электронной составляющих теплоемкости.

Различие между C_p и C_V, как и наличие теплового расширения тел, связано с тем, что при высоких температурах все явственнее проявляется ангармонический характер колебаний атомов. Он обусловлен тем, что при этих температурах уменьшается энергия связи между атомами, а ослабление связи ведет к увеличению амплитуды тепловых колебаний и более сильному проявлению их ангармонического характера. Ангармонические колебания становятся существенными при температуре выше Θ_D.

Исходя из общих соотношений термодинамики, эту часть емкости можно представить формулой [100]

$$C_{\text{анг}} \doteq C_p - C_V = -T(\partial V/\partial T)_p^2/(\partial V/\partial P). \tag{3.76}$$

Это уравнение записывается обычно в виде

$$C = (3\alpha)^2 VT/\beta, \tag{3.77}$$

где α — коэффициент линейного расширения; β — коэффициент изотермической сжимаемости.

Уравнение (3.77) является строгим, однако его практическое использование затруднено из-за отсутствия экспериментальных значений — коэффициента изотермической сжимаемости β. Поэтому на практике используют различные приближенные и эмпирические приемы вычисления $C_{\text{анг}}$ [24]:

$$C_{\text{анг}} = KC_V^2T; \quad C_{\text{анг}} = K'C_p^2T; \tag{3.78}$$

$$C_{\text{анг}} = 0{,}0214C_p^2T/T_{\text{пл}} \approx 0{,}0214C_V^2T/T_{\text{пл}}. \tag{3.79}$$

Последнее выражение представляет собой уравнение Нернста—Линдемана. В нем $T_{\text{пл}}$ — абсолютная температура плавления вещества. Формулу (3.79) используют, если точно известна температура плавления вещества, определение которой для тугоплавких соединений затруднительно.

Для тугоплавких металлов в работах [101 . . . 104] на основе учета ангармонических составляющих трехмерного осциллятора для вычисления $C_{\text{анг}}$ приведено уравнение

$$C_{\text{анг}} = A_1T + A_2T^2 + A_3T^3 + \ldots, \tag{3.80}$$

где A_1, A_2, A_3 — эмпирические коэффициенты.

При этом Хоч [101 . . . 103] показал, что коэффициент A_2 или имеет отрицательное значение, или настолько мал, что им можно пре-

небречь, а коэффициент A_1 для большинства металлов близок к коэффициенту электронной теплоемкости γ. Таким образом вклад ангармонизма в теплоемкость тугоплавких металлов описывается членом A_3T^3.

Наконец, в работах [105, 106] в широком интервале температур для $C_{анг}$ рекомендуют уравнение

$$C_{анг} = \alpha T^{3/2}, \qquad (3.81)$$

где α — эмпирический коэффициент, определяемый из одного экспериментального значения C_p.

Это уравнение было впервые предложено Магнусом и Линдеманом [254]. Уравнение (3.81) получено также на основе строгих термодинамических посылок [255] с использованием (3.77). Учитывая то обстоятельство, что все предыдущие соотношения между C_p и C_V для твердых тел имеют приближенный характер, в данной работе использовано в дальнейшем уравнение (3.81).

Электронную составляющую теплоемкости можно вычислить по формуле

$$C_{эл} = \gamma T[1 - (3\pi^2/10)\,(T/T_F)^2], \qquad (3.82)$$

где T_F — температура Ферми.

Однако если учесть, что для тугоплавких карбидов и нитридов $T_F \sim 5 \cdot 10^4$ К, то очевидно, что для них

$$C_{эл} = \gamma T. \qquad (3.83)$$

Вследствие того что теплоемкость решетки вблизи абсолютного нуля пропорциональна T^3, при достаточно низких температурах злектронная честь теплоемкости может превысить решеточную. Для многих проводников при гелиевых температурах обе части теплоемкости становятся сравнимыми, т.е. при этих температурах можно записать:

$$C = aT^3 + \gamma T, \qquad (3.84)$$

где aT^3 — теплоемкость решетки в соответствии с дебаевским уравнением.

Исходя из этого уравнения, величину γ можно найти из результатов измерения теплоемкости при низких температурах, если измеренные значения теплоемкости представить в виде зависимости C/T от T^2 [107]. Получающаяся при этом прямая отсекает на оси ординат отрезок, равный по величине γ. Этот прием был использован нами в тех случаях, когда сведения о коэффициенте электронной теплоемкости отсутствовали [94].

Принимая во внимание изложенное выше, а также учитывая, что эти положения использованы автором для бинарных соединений (типа *Me*C и *Me*N), температурную зависимость функции C_V определяли с

помощью соотношения (3.74). Как уже отмечалось, для расчета функции $C_{анг}$ мы использовали уравнение (3.81).

Таким образом, с учетом того, что $C_{эл}$ вычисляли по формуле (3.83), уравнение для описания изобарной теплоемкости тугоплавких карбидов и нитридов в широком интервале температур будет иметь вид [91 ... 95]

$$C_p = D(\Theta_D/T) + E(\Theta_E/T) + \gamma T + \alpha T^{3/2}. \qquad (3.85)$$

При расчете параметров этого уравнения для конкретных соединений комбинацию трехмерных функций Дебая и Эйнштейна определяли методом посладовательных приближений на основе экспериментальных данных по исследованию теплоемкости в области низких температур. При этом два первых члена уравнения (3.85) находили на основе экспериментальных данных в области температур от самых низких до 250 К, где ангармонической составляющей теплоемкости $\alpha T^{3/2}$ можно пренебречь. При этом учитывали член γT, для которого коэффициент γ заимствовали из литературных данных или рассчитывали по описанной выше методике.

Коэффициент α рассчитывали путем сопоставления тех же экспериментальных данных, но для интервала 250 ... 300 К, с рассчитанными по трем первым членам уравнения (3.85).

Уравнение (3.85) позволяет уверенно вычислять значения теплоемкости тугоплавких соединений в широком интервале температур (0 ... 3000 К). Оно учитывает физический смысл всех сколько-нибудь значимых составляющих теплоемкости и поэтому значительная экстраполяция с его применением не приводит к большим ошибкам. Уравнение рассчитывают на основе низкотемпературных экспериментальных данных, получаемых методами адиабатической калориметрии, где точность измерения истинной теплоемкости наиболее высока (ошибка в хороших аппаратах не превышает 0,1 ... 0,3 % [109]). Полученные с помощью зтой методики значения теплоемкости карбидов и нитридов металлов IV и V групп Периодической системы, как будет показано в следующих главах, хорошо усредняют данные различных авторов, позволяют выявить ошибочные значения. Уравнение (3.85) не учитывает фазовых переходов, вследствие чего их наличие необходимо учитывать отдельно.

3.6. РАСЧЕТ ЭНТРОПИЙ И ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Исследования теплоемкости при низких температурах для карбидов в области гомогенности, из которых можно было бы рассчитать стандартные энтропии нестехиометрических карбидов, весьма малочисленны [110, 111] и выполнены только для карбидных систем NbC_{1-x} и VC_{1-x}, а для карбонитридов такие исследования вооб-

ще не проводились. Отсутствуют также данные об исследовании теплот образования карбонитридов при стандартных условиях. Исключение составляют лишь проведенные в МГУ систематические исследования теплот образования карбидов в области гомогенности, которые подробно будут рассмотрены ниже.

Все это предопределило использование в настоящей работе методов расчета энтропии, исходя из химического подобия [15, 17], а энтальпии образования карбонитридов, исходя из условия равенства средней энергии связи в родственных соединениях [24].

По мере накопления данных о термодинамических свойствах различных веществ стали выявляться закономерные связи между свойствами веществ, с одной стороны, и их составом и строением, с другой. Они дают зачастую возможность при отсутствии экспериментальных данных рассчитать свойства вещества на основе имеющегося экспериментального материала для других веществ, близких ему по составу и строению. В основу методов сравнительного расчета положено химическое подобие таких веществ.

В настоящее время эти методы основываются, как правило, на эмпирически установленных закономерностях. Первоначально значения, получаемые при помощи сравнительных методов, рассматривались как приближенные. Однако позднее лучшие из этих методов стали оцениваться более высоко, так как результаты, полученные на их основе, были неоднократно подтверждены при последующих экспериментальных определениях [15].

Этому в немалой степени способствовало то обстоятельство, что преобладавшие ранее тенденции к изысканию закономерностей, охватывающих обширный круг веществ и широкий диапазон условий применения, уступили место использованию закономерностей, относящихся к более узким пределам применимости, что дает возможность получить более надежные результаты. Естественной основой сопоставления различных неорганических соединений и простых веществ, наиболее полно отражающей их химическое подобие, служит Периодическая система элементов Д.И.Менделеева.

В работе [15] однотипными названы такие соединения, которые обладают аналогичной формулой и различаются лишь одним элементом, причем эти элементы принадлежат в одной подгруппе Периодической системы и находятся в этих соединениях в одинаковом валентном состоянии (например, карбонаты щелочных металлов).

Между аналогичными термодинамическими свойствами однотипных соединений имеют место простые соотношения. Это связано с тем, что при сопоставлении веществ, близких по строению, в значительной мере исключается влияние факторов, связанных с особенностями внутреннего строения веществ.

Другой основой сопоставления служит понятие о сходных веществах или сходных рядах соединений. Оно более широкое, чем понятие об однотипности соединений, и менее определенное в отношении границ применения. В число сходных веществ как частный случай входят и вещества однотипные. Понятие о сходных веществах и сходных рядах соединений широко использовалось в работах М.Х.Карапетьянца [17]. Одна и та же совокупность соединений может обладать неодинаковой степенью сходства в отношении разных свойств и форм сопоставления. Наиболее широкие возможности в этом отношении имеются при сопоставлении двух аналогичных свойств для одного ряда сходных соединений, причем ограничение сопоставления только однотипными веществами позволяет существенно повысить точность расчета.

М.Х.Карапетьянц рассмотрел шесть возможных способов сравнительного расчета физико-химических свойств сходных рядов соединений и сходных реакций.

1. Сравнение значений данного свойства в двух аналогичных рядах сходных соединений при одинаковых условиях, например сопоставление теплоемкости C_{p298} галогенидов натрия и калия.

2. Сравнение значений двух свойств в одном ряду сходных соединений при одинаковых условиях, например C_{p298} и S°_{298} галогенидов калия.

3. Сравнение значений данного свойства в одном ряду сходных соединений при двух вариантах условий, например теплоемкость галогенидов натрия при T_1 и T_2.

4. Сравнение значений данного свойства двух веществ при одинаковых условиях, например логарифма давления насыщенного пара двух веществ при одинаковой температуре.

5. Сравнение двух свойств данного вещества при переменных условиях, например вязкости и давления насыщенного пара данной жидкости при различных температурах.

6. Сравнение свойства данного вещества при двух вариантах одного параметра состояния и при разных значениях другого параметра состояния, например при двух температурах и переменном давлении.

В нашей работе использован второй способ сравнительного расчета. Рассмотрим этот способ более подробно. Ему отвечает приближенное линейное уравнение, которое в общем виде может быть записано как

$$G'' = A_2 G' + B_2. \quad (3.86)$$

Здесь при одинаковых условиях сравниваются значения двух свойств G' и G'' в ряду сходных веществ. При этом возможны случаи, когда G' и G'' должны сопоставляться в функциональных шкалах, например:

$$\lg G'' = A_2 \lg G' + B_2. \quad (3.87)$$

В качестве примера соотношения (3.86) М.Х.Карапетьянц [17] предложил следующую линейную зависимость:

$$S = A_2 C_p + B_2, \quad (3.88)$$

которая должна применяться при одинаковых температурах.

Формула (3.88) использована автором при определении стандартных значений энтропии карбонитридов. Рассматривая карбонитрид как квазибинарную систему *Me*N — *Me*C, уравнение (3.88) можно рассчитать на основе граничных точек системы, т.е. на основе стандартных значений теплоемкости и энтропии соответствующих карбида и нитрида. При этом составляли следующую систему из двух уравнений с двумя неизвестными (A_2 и B_2):

$$S^{\circ}_{298\,(MeN)} = A_2 C_{p\,(MeN)\,298} + B_2; \quad (3.89)$$

$$S^{\circ}_{298\,(MeC)} = A_2 C_{p\,(MeC)\,298} + B_2. \quad (3.90)$$

Решая эту систему относительно неизвестных A_2 и B_2, получали уравнение для стандартной энтропии карбонитридов, выраженной через их стандартную теплоемкость:

$$S^{\circ}_{298}\,(MeC_xN_{1-x}) = A_2 C_{p298}\,(MeC_xN_{1-x}) + B_2. \quad (3.91)$$

Энтропию исследованных препаратов карбонитрида определяли, подставляя в уравнение (3.91) экспериментальные значения стандартной теплоемкости карбонитридов, полученные в настоящей работе. Было уже отмечено, что второй способ сравнительного расчета дает наиболее надежные результаты, если ограничиться сопоставлением свойств однотипных веществ. В случае карбонитридов в пределах одной системы, например TiC_xN_{1-x}, существуют не только однотипные, а практически одинаковые вещества, различающиеся только по составу (параметром x). Поэтому мы вправе ожидать здесь высокой точности расчета энтропии. Основанием для такой уверенности могут быть данные табл. 5, в которой сопоставлены стандартные значения теплоемкости и энтропии карбидов и нитридов переходных металлов IV и V групп.

Следует отметить, что значения параметров для нитридов ниобия и тантала приведены по данным [8], так как в [112] они основаны на результатах расчета. Из этой таблицы видно, что при переходе от карбида металла к его нитриду во всех случаях возрастает как стандартная теплоемкость, так и стандартная энтропия.

К сожалению, отсутствие низкотемпературных данных по теплоемкости карбонитридов лишает возможности проверить точность расчета энтропии указанным методом непосредственно для карбонитридов. Однако имеется такая возможность для других фаз переменного состава — карбидов в области гомогенности. Автор выполнил такую

Таблица 5. Сопоставление стандартных значений теплоемкости и энтропии карбидов и нитридов, Дж/(моль · К), [112]

Металл, образующий соединение	Карбид		Нитрид	
	C_{p298}	S°_{298}	C_{p298}	S°_{298}
Ti	34,27	24,73	37,07	30,33
Zr	37,90	33,15	40,42	38,87
Hf	38,07	40,08	41,00	45,19
V	32,09	24,99	37,99	37,28
Nb	36,89	35,40	43,09	43,93
Ta	36,78	42,34	42,07	50,21

проверку по результатам работы [10], где обобщены данные низкотемпературного [110] и высокотемпературного [113] исследований теплоемкости и энтальпии карбида ниобия в области гомогенности. Ниже приведены данные энтропии стандартной теплоемкости карбидов ниобия, Дж/(моль · К):

	S°_{298}	C_{p298}
$NbC_{0,75}$	32,300	33,890
$NbC_{0,87}$	33,388	35,606
$NbC_{0,98}$	34,685	36,777

С использованием этих данных составим систему уравнений для определения коэффициентов A_2 и B_2 в соотношении (3.88). При этом воспользуемся крайними точками системы NbC_{1-x} — составами $NbC_{0,75}$ и $NbC_{0,98}$, а прогнозируемой будет величина энтропии состава $NbC_{0,87}$. Составленная таким образом система уравнений будет иметь вид

$$32{,}300 = A_2 \cdot 33{,}890 + B_2; \quad (3.92)$$

$$34{,}685 = A_2 \cdot 36{,}777 + B_2. \quad (3.93)$$

Решая эту систему относительно A_2 и B_2 для стандартной энтропии образцов NbC_{1-x}, выраженной через стандартную теплоемкость, будем иметь

$$S^{\circ}_{298} = 0{,}8261 C_{p298} + 4{,}304. \quad (3.94)$$

Подставляя в это уравнение значение стандартной теплоемкости препарата $NbC_{0,87}$ ($C_p = 35{,}606$), получаем значение $S^{\circ}_{298}\,(NbC_{0,87}) = 33{,}718$ Дж/(моль · К), которое на 0,99 % больше, чем экспериментальная величина энтропии этого вещества. К какому же результату приводит проверка этой методики на примере работы [111] по исследованию низкотемпературной теплоемкости и энтропии препаратов в системе VC_{1-x}. Это согласуется с оценкой метода, данной М.Х.Кара-

уравнения температурно-концентрационной зависимости энтропии исследованных систем путем подстановки $T = 1200$ К в уравнения (3.29) и (3.31) были найдены вначале уравнения изотерм теплоемкости в соответствующих карбидных системах при этой температуре. Подстановкой этих изотерм в соотношение (3.88), полученное для 1200 К, находили изотерму абсолютной энтропии при этой температуре, выраженную через параметр x в формуле MeC_{1-x}.

Уравнение температурно-концентрационной зависимости энтропии находили по формуле

$$S^o_{T,x} = S^o_{1200x} + \int_{1200}^{T} (C_p/T)\,dT, \qquad (3.99)$$

куда вместо S^o_{1200x} подставляли уравнение полученной изотермы энтропии, а вместо C_p — температурно-концентрационную зависимость теплоемкости (3.29) или (3.31).

Температурно-концентрационную зависимость приведенной энергии Гиббса определяли по соотношению

$$\Phi'_T = S^o_{T,x} - (H^o_T - H^o_{298})/T. \qquad (3.100)$$

В это выражение подставляли полученное, как указано выше, уравнение $S^o_{T,x}$ и температурно-концентрационную зависимость энтальпии (3.28) или (3.30).

Уравнение реакции синтеза карбида переменного состава из элементов можно записать следующим образом:

$$Me + (1-x)\,C = MeC_{1-x}. \qquad (3.101)$$

Температурную зависимость энергии Гиббса для этой реакции вычисляли исходя из выражения

$$\Delta G^o_T = \Delta H^o_{298\,обр} - T\Delta\Phi'_T. \qquad (3.102)$$

Изменение приведенной энергии Гиббса для реакции определяли по закону Гесса:

$$\Delta\Phi'_T = \Phi'_{T,MeC_{1-x}} - [\Phi'_{T,Me} + (1-x)\,\Phi'_{T,C}]. \qquad (3.103)$$

Такой способ расчета энергии Гиббса образования карбидов и карбонитридов обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционно используемым. Во-первых, отпадает необходимость расчета температурной зависимости уравнений энтальпии и энтропии реакции (3.101). Во-вторых, весьма надежные величины $\Phi'_{T,C}$, Φ'_{T,N_2} и $\Phi'_{T,Me}$ приведены в фундаментальном справочнике [24], содержащем согласованные термодинамические данные, основанные на ключевых термодинамических величинах, утвержденных ИЮПАК. В величинах Φ'_T учтены фазовые переходы веществ (участников реакции) во всем температурном интервале. Кроме того, упрощаются программы для расчета

с помощью ЭВМ термодинамических параметров реакций для всего спектра реализуемых составов соединений.

По приведенным здесь соотношениям составлена программа для вычисления таблиц термодинамических свойств карбидов переменного состава в интервале 1200 . . . 2500 К. В программе с шагом по температуре в 100 К и по составу (x) в 0,05 предусмотрено вычисление таких термодинамических свойств веществ и параметров реакций их получения: $H^o_T - H^o_{298}$, C_p, S^o_T, Φ'_T, ΔG^o_T. Программа составлена на языке "Фортран" для ЭВМ ЕС.

Исследование энтальпии и теплоемкости карбонитридов выполнено в интервале 298 . . . 1500 К. Табулирование основных термодинамических свойств карбонитридов и параметров основных реакций их получения выполнено в интервале 298 . . . 2000 К, т.е. с экстраполяцией в область высоких температур на 500 К.

При этом для расчета энтальпии и теплоемкости карбонитридов соответствующих составов использованы полиномы типа (3.32) . . . (3.36). Изотерма абсолютной энтропии при стандартных условиях получена путем подстановки уравнения концентрационной зависимости стандартной теплоемкости в соотношение (3.88), полученное на основе соответствующих свойств чистых карбида и нитрида.

Соотношение для температурно-концентрационной зависимости энтропии карбонитридов получали на основе равенства (3.99), а для приведенной энергии Гиббса — на основе уравнения (3.100).

Реакцию синтеза карбонитрида из элементов можно записать в виде

$$xC - {}^1/_2\,(1-x)\,N_2 + Me = MeC_xN_{1-x}. \qquad (3.104)$$

Тогда изменение приведенной энергии Гиббса для этой реакции при данной температуре можно вычислить по формуле

$$\Delta\Phi'_T = \Phi_{T,MeC_xN_{1-x}} - \left(x\Phi'_{T,C} + \frac{1-x}{2}\,\Phi'_{T,N_2} + \Phi'_{T,Me}\right). \qquad (3.105)$$

На основе величин $\Delta\Phi'_T$ изменение энергии Гиббса ΔG^o_T реакции (3.104) определили по уравнению (3.102). Логарифм константы равновесия этой реакции определяли из соотношения

$$\lg K_p = (\Delta\Phi'_T/2{,}303R) - (\Delta H^o_{298\,обр}/2{,}303RT). \qquad (3.106)$$

По приведенным зависимостям составлена программа для вычисления таблиц термодинамических свойств карбонитридов переменного состава в интервале 298 . . . 2000 К. В результате с интервалом по температуре 100 К и по составу $x = 0{,}1$ табулированы такие термодинамические свойства карбонитридов (MeC_xN_{1-x}) и параметров реакций их получения, как $H^o_T - H^o_{298}$, C_p, S^o_T, Φ'_T, ΔG^o_T, $\lg K_p$.

3.7. СТРУКТУРНО-ЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Соединения переменного состава на основе тугоплавких карбидных и карбонитридных фаз переходных металлов находят все более широкое практическое применение [158] и, вероятно, области их применения будут все более расширяться.

В связи с этим возникает проблема изучения термодинамических и других свойств этих соединений в широком интервале температур и составов. Проблема усугубляется тем, что такие исследования проводятся, как правило, для дискретных составов, а для практических целей необходимо знание этих свойств для всего реализуемого спектра составов.

Нами предложена комплексная методика (структурно-логическая схема) изучения термодинамических свойств соединений переменного состава в широком интервале температур, позволяющая по исследованию этих характеристик для ограниченного числа составов рассчитать соответствующие свойства для любого возможного состава в данной системе.

До настоящего времени исследования энтальпии и теплоемкости соединений переменного состава ограничивались, за исключением исследований А.С.Болгара и В.Ф.Литвиненко [8], получением экспериментальных данных и соответствующих интерполяционных уравнений только для отдельных составов [110, 111, 113]. Если должное обобщение экспериментальных данных по низкотемпературным теплоемкостям встречается с определенными трудностями из-за сложности измерения теплоемкости в области гелиевых и азотных температур, хотя и они представляются преодолимыми, то для высокотемпературного интервала, где энтальпия и теплоемкость изменяются с температурой по сравнительно простым зависимостям, назрела необходимость предъявления определенных требований к уровню обобщения результатов работ.

Попыткой разработки таких требований является предлагаемая автором структурно-логическая схема проведения исследований термодинамических свойств соединений переменного состава при высоких температурах.

Следует отметить, что были сделаны попытки применения методики планирования эксперимента по двухфакторной модели, которая обещала значительное сокращение экспериментальной работы при достаточном уровне аттестации получаемых результатов. Однако от этой попытки пришлось отказаться из-за жестких требований к составу исследуемых препаратов, которые в двухфакторной модели планирования эксперимента должны быть синтезированы строго определенными по параметру x в формулах MeC_{1-x} и MeC_xN_{1-x}, что является

сложной задачей из-за отсутствия данных о соответствующих термодинамических свойствах. Наличие же составов, не отвечающих требованиям этой модели, при использовании в термодинамике 95%-ного доверительного интервала приводило к значительным погрешностям в получаемых величинах. Надо полагать, что результаты настоящей работы позволяют вести более целенаправленный синтез изучаемых веществ, что даст возможность при изучении других свойств использовать методику двухфакторной модели планирования эксперимента и значительно сократить объем экспериментальной работы.

Структурно-логическая схема содержит следующие положения.

1. Исследование методом смешения температурной зависимости энтальпии отдельных составов (не менее 3...4), охватывающих всю концентрационную область существования данного соединения, надежно аттестованных по составу. При этом предъявляются следующие требования к точности эксперимента: при исследовании в области высоких (выше 1000 К) температур ошибка эксперимента не должна превышать величину 1...1,5%; при исследовании в области средних температур (298...1500 К) ошибка не должна превышать величину 0,5%.

2. Обработка методом наименьших квадратов результатов исследования отдельных составов. Для высокотемпературной области ($T > 1000$ К) рекомендуется полином (3.7), а для среднетемпературной — (3.1).

3. Определение температурной зависимости теплоемкости исследованных соединений (дифференцированием соответствующих полиномов по температуре). Хотя в работах А.С.Болгара и В.Ф.Литвиненко по исследованию температурно-концентрационной зависимости нитридов в области гомогенности эта операция опускается [8]. Автору настоящей работы она представляется обязательной, так как позволяет сравнить значения теплоемкости, полученные для отдельных составов, которые являются первичными, со значениями теплоемкости, полученными на основании уравнения температурно-концентрационной зависимости теплоемкости, что позволяет проверить надежность последнего. Кроме того, для окончательного выбора аппроксимирующего полинома температурно-концентрационной зависимости энтальпии (а следовательно, и теплоемкости) необходимо иметь представление о характере изотерм не только энтальпии, но и теплоемкости.

4. Расчет доверительных границ вычисленных значений энтальпии и теплоемкости для высокотемпературных полиномов.

5. Определение характера изотерм энтальпии и теплоемкости для исследованной системы.

6. Аппроксимация всей совокупности экспериментальных данных методом наименьших квадратов с помощью полинома температурно-концентрационной зависимости энтальпии с определением доверительных границ коэффициентов полинома:

а) при исследовании в области высоких температур и линейном виде изотерм энтальпии и теплоемкости используют полином вида (3.29);

б) при исследовании в области высоких температур и нелинейном виде изотерм энтальпии и теплоемкости используют полином вида (3.31);

в) при исследовании в среднетемпературном интервале и линейном характере изотерм энтальпии и теплоемкости применяют полином вида (3.33);

г) при исследовании в среднетемпературном интервале и нелинейном виде изотерм энтальпии и теплоемкости используют полином вида (3.35).

7. Расчет сравнительным методом (см. п. 3.6) с использованием экспериментальных значений теплоемкости уравнения изотермы абсолютной энтропии на нижней границе температурного интервала исследования (если отсутствуют экспериментальные данные). При наличии экспериментальных данных для расчета уравнения этой изотермы используют способ вывода ее уравнения на основе относительных величин энтропии (см. п. 3.2).

8. Расчет уравнения температурно-концентрационной зависимости абсолютной энтропии системы в исследованном температурном интервале.

9. Расчет уравнения температурно-концентрационной зависимости приведенной энергии Гиббса для исследованной системы.

10. При отсутствии экспериментальных данных по стандартным теплотам образования соединения эти величины определяют из условия равенства средней энергии связи в родственных соединениях или рассчитывают квантово-химическими способами.

11. Расчет таблиц температурной зависимости энтальпии, теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса, энергий Гиббса и логарифмов констант равновесия основных реакций получения соединения во всем исследованном интервале температур и составов.

12. Теоретическое обоснование полученных зависимостей термодинамических свойств от температуры и состава.

Такая структурно-логическая схема проведения исследования высокотемпературных термодинамических свойств веществ и реакций их получения для соединения переменного состава позволяет путем выявления характера изменения свойств с изменением состава и обобщения экспериментальных данных извлечь максимум информации из сравнительно ограниченного экспериментального материала. Она обеспечена десятью программами с транслятором "Фортран" для ЭВМ Единой Серии, что позволяет значительно увеличить производительность труда за счет резкого сокращения времени обработки и обобщения получаемой экспериментальной информации.

В соответствии с этой структурно-логической схемой выполнено настоящее исследование.

Глава 4. ТЕРМОДИНАМИКА КУБИЧЕСКИХ КАРБИДОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ IV ГРУППЫ

4.1. КАРБИД ТИТАНА

Теплоемкость карбида титана в интервале температур 55 . . . 295 К исследовал Келли [98]. Его данные, так же как и данные [114], не приводятся здесь из-за отсутствия подробных сведений о составе кербида.

В более поздних исследованиях адиабатическим методом определена теплоемкость карбидов $TiC_{0,99}$ и $TiC_{0,95}$ в области 12 . . . 300 К [115]. Карбид состава $TiC_{0,99}$ содержал, % (по массе): 80,11 Ti, 19,90 $C_{связ}$, 0,44 $C_{своб}$, 0,28 O, 0,73 Si, а карбид $TiC_{0,95}$ 80,89 Ti, 19,31 $C_{связ}$, 0,133 Si. Кроме того, исследуемые образцы имели незначительные количества N, V, Ta, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu и Al. Результаты работы [115] представлены в табл. 7.

Результаты работы [116] практически совпадают с данными [115]. Согласно [112] $S^{\circ}_{298,15\,TiC} = 24,73 \pm 2,09$ Дж/(моль · К), а $C_{p\,298\,TiC} = 34,27 \pm 0,3$ Дж/(моль · К), что, как видим, находится в хорошем согласии с данными табл. 7 [115].

Нейлор [117] методом смешения исследовал энтальпию и теплоемкость карбида состава $TiC_{0,99}$ в интервале 400 . . . 1800 К. Температурная зависимость энтальпии, Дж/моль, по данным [117], описывается уравнением

$$H^{\circ}_{T} - H^{\circ}_{298} = 49,50T + 1,674 \cdot 10^{-3} T^{2} + 14,979 \cdot 10^{5} T^{-1} = 19933. \quad (4.1)$$

Теплоемкость карбида, Дж/(моль · К), в интервале 298 . . . 1800 К рассчитывают по уравнению

$$C_p = 49,50 + 3,348 \cdot 10^{-3} T - 14,979 \cdot 10^{5} T^{-2}. \quad (4.2)$$

В табл. 8 показано изменение энтропии карбида $TiC_{0,99}$ при нагревании от 298 К до T.

В работе [134] представлены результаты исследования импульсным методом температурной зависимости теплоемкости карбида титана в интервале 1600 . . . 2400 К. Карбид содержал, % (по массе): 78,75 Ti; 22,22 $C_{общ}$; 1,82 $C_{своб}$. Температура синтеза карбида 2600 К. Обработкой экспериментальных данных методом наименьших квадратов получено уравнение температурной зависимости теплоемкости, Дж/(моль · К): $C_p = 34,57 + 1,3024 \cdot 10^{-2}\ T$. Ошибка определения теплоемкости составляет ± 2,9 %.

Левинсон [61] методом смешения на установке с адиабатическим калориметром измерил энтальпию карбида титана в интервале 1200 . . . 2800 К. Исследуемый карбид содержал, % (по массе): 79,42 Ti; 18,82 $C_{связ}$;

Таблица 7. Термодинамические свойства карбидов титана при различных температурах [115]

T, К	$TiC_{0,99}$			$TiC_{0,95}$		
	C_p, Дж/ /(моль·К)	$S^{\circ}_T - S^{\circ}_{12}$, Дж/(моль·К)	$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{12}$, Дж/моль	C_p, Дж/ /(моль·К)	$S^{\circ}_T - S^{\circ}_{12}$, Дж/(моль·К)	$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{12}$, Дж/моль
12	0,0418	–	–	0,0343	–	–
20	0,0770	0,0289	0,464	0,0799	0,0272	0,439
30	0,1674	0,0749	1,619	0,2088	0,0803	1,791
40	0,4476	0,1548	4,477	0,5272	0,1774	5,238
50	1,004	0,3088	11,48	1,109	0,3535	13,23
60	1,920	0,5678	25,37	2,021	0,6314	28,57
70	3,109	0,9318	50,71	3,217	1,025	54,60
80	4,439	1,452	88,32	4,561	1,544	93,39
90	5,937	2,058	140,2	6,075	2,267	146,4
100	7,581	2,774	207,5	7,694	2,891	215,5
120	10,96	4,456	393,3	11,13	4,602	403,3
140	14,35	6,402	646,0	14,48	6,57	659,4
160	17,66	8,535	966,5	17,78	8,72	983,2
180	20,75	10,79	1351	20,79	10,99	1368
200	23,60	13,13	1795	23,47	13,33	1812
220	26,28	15,51	2293	26,02	15,68	2305
240	28,62	17,89	2841	28,33	18,05	2849
260	30,75	20,27	3435	30,29	20,39	3435
280	32,64	22,62	4071	32,17	22,71	4063
298	34,31	24,71	4678	33,97	24,78	4665
300	34,35	24,93	4740	33,97	25,00	4724

Таблица 8. Энтропия $TiC_{0,99}$ при различных температурах [117], Дж/(моль·К)

T, К	$S^{\circ}_T - S^{\circ}_{298}$	T, К	$S^{\circ}_T - S^{\circ}_{298}$	T, К	$S^{\circ}_T - S^{\circ}_{298}$
400	11,38	900	49,25	1400	72,34
500	20,96	1000	54,68	1500	76,02
600	29,41	1100	59,75	1600	79,45
700	36,61	1200	64,22	1700	80,17
800	43,30	1300	68,41	1800	85,73

$0{,}71C_{своб}$; 0,1 W; $4 \cdot 10^{-2}$ O. Как отмечает автор, ошибка определения энтальпии составляла ± 1,4 %.

Температурная зависимость энтальпии, Дж/моль, и теплоемкости, Дж/(моль·К), по данным [61], выражается уравнениями:

$$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{310} = 41{,}04T + 4{,}473 \cdot 10^{-3}T^2 - 13669; \qquad (4.3)$$

Таблица 9. Основные термодинамические свойства оксикарбидов титана при стандартной температуре [119]

Соединение	C_p, Дж/(моль·К)	$S^{\circ}_{298,15}$, Дж/(моль·К)	$\Delta H^{\circ}_{298,15}$, Дж/моль	Θ, К
$TiO_{1,01}$	21,03	17,89	3172	583
$TiC_{0,1}O_{1,0}$	20,43	17,26	3080	631
$TiC_{0,28}O_{0,81}$	19,94	16,76	3000	667
$TiC_{0,415}O_{0,60}$	19,34	15,98	2877	709
$TiC_{0,60}O_{0,35}$	18,77	14,79	2726	752
$TiC_{0,73}O_{0,23}$	18,20	14,08	2586	791
$TiC_{0,84}O_{0,11}$	17,93	13,50	2519	811
$TiC_{1,00}O_{0,04}$	17,05	12,39	2339	865

$$C_p = 41{,}104 + 8{,}946 \cdot 10^{-3}T. \qquad (4.4)$$

Уравнение (4.4) справедливо при температурах до 2722 К, поскольку выше этой температуры отмечен более интенсивный рост энтальпии, чем это следует из уравнения (4.3). Данные работ [117] и [61] удовлетворительно согласуются между собой, расхождение не превышает 1 %. Зависимость энтальпии и теплоемкости карбидов титана от состава практически не изучена.

Авторы [119] с помощью низкотемпературного адиабатического калориметра системы Стрелкова в интервале температур 60 . . . 300 К измерили истинную удельную теплоемкость монокарбида ($TiC_{1,00}O_{0,04}$), монооксида ($TiO_{1,01}$) и кубических оксикарбидов титана приведенных в табл. 9 составов.

Эти данные с высокой точностью могут быть описаны полиномами:

$$C_p = 21{,}0 - 4{,}0N_{TiC} \text{ Дж/(моль·К)}; \qquad (4.5)$$

$$S^{\circ}_{298} = 17{,}87 - 5{,}35N_{TiC} \text{ Дж/(моль·К)}; \qquad (4.6)$$

$$\Theta_D = 600 + 270N_{TiC} \text{ К}. \qquad (4.7)$$

Видно, что все описанные свойства меняются с составом оксикарбида линейно.

Результаты исследования стандартных энтальпий образования карбидов титана представлены в работах [120 . . . 124]. В работе [122] даны зависимости стандартных энтальпий образования карбидов от их состава в пределах области гомогенности. При этом получены следующие значения энтальпий образования, кДж/моль: –182,841 для $TiC_{0,79}$; –206,690 для $TiC_{0,91}$ и –192,464 для $TiC_{1,00}$. По данным [112], значение стандартной энтальпии образования TiC составляет –208,024 ± 20,92 кДж/моль.

Исследована методом смешения на установке, описанной п. 2.2,

Таблица 10. Результаты химического, % (по массе), и рентгеновского анализа образцов карбидов титана

Формула	Ti	$C_{общ}$	$C_{своб}$	*a*, нм
$TiC_{0,64}$	86,1	13,8	–	0,4291
$TiC_{0,71}$	84,7	15,1	–	0,4322
$TiC_{0,82}$	82,7	17,1	–	0,4327
$TiC_{0,99}$	80,0	19,9	0,54	0,4329

температурная зависимость энтальпии карбидов титана четырех составов в области гомогенности при 1200...2500 К [65]. Образцы получены синтезом из порошка металлического титана чистотой 99,69 % и ламповой сажи. Синтез проводили в колпаковой вакуумной печи при остаточном давлении $1{,}33 \cdot 10^{-2}$ Па и температуре 1900 К в течение 1,5 ч. Порошки карбидов спрессовывали в цилиндрической пресс-форме и спекали при 2200...2300 К в высоком вакууме ($6{,}665 \cdot 10^{-4}$ Па). Масса образцов составляла 4...5 г, а пористость не превышала 18 %. Рентгенографические исследования образцов показали их однофазность. Результаты химического анализа, а также результаты определения периода решетки образцов представлены в табл. 10.

Анализ на содержание в образцах газообразных примесей не проводили. Результаты исследования энтальпии карбидов титана представлены в табл. 11.

Полученные нами величины энтальпии карбида, близкого по составу к стехиометрическому ($TiC_{0,99}$), в пределах 1 % совпадают во всем температурном интервале с результатами работ [61, 117].

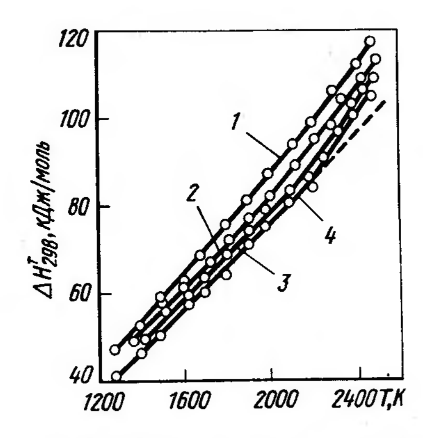
При температурах выше 2200 К для карбидов $TiC_{0,71}$ и $TiC_{0,64}$ был обнаружен более интенсивный рост энтальпии, чем при 1300...2200 К. Если опытные значения энтальпии более богатых углеродом карбидов $TiC_{0,82}$ и $TiC_{0,99}$ во всем исследованном интервале температур могут быть описаны в аналитической форме степенным рядом $H^0_T - H^0_{298} = A + BT + CT^2$, то для $TiC_{0,64}$ и $TiC_{0,71}$ этот трехчлен пригоден лишь в интервале 1300...2200 К. При температуре выше 2200 К экспериментальные значения энтальпии этих карбидов отличаются от полученных путем экстраполяции по приведенному трехчлену, и это различие увеличивается с ростом температуры (см. рис. 13).

Более интенсивный рост энтальпии указанных карбидов в области высоких температур обусловлен, вероятно, образованием термических вакансий [69]. Путем обработки экспериментальных данных (см. табл. 11) методом наименьших квадратов на ЭВМ получены следующие уравнения температурной зависимости энтальпии карбидов, Дж/моль:

$$TiC_{0,99}: H^0_T - H^0_{298} = 34{,}217T + 6{,}615 \cdot 10^{-3} T^2 - 8406; \qquad (4.8)$$

Таблица 11. Экспериментальные значения энтальпии карбидов титана, кДж/моль

$TiC_{0,64}$		$TiC_{0,71}$		$TiC_{0,82}$		$TiC_{0,99}$	
T, К	$H^0_T - H^0_{298}$	*T*, К	$H^0_T - H^0_{298}$	*T*, К	$H^0_T - H^0_{298}$	*T*, К	$H^0_T - H^0_{298}$
1298	41,090	1416	48,410	1378	47,700	1295	46,820
1405	46,020	1513	53,260	1500	54,730	1396	52,510
1499	50,460	1611	57,910	1612	60,380	1505	58,280
1623	56,360	1700	62,630	1723	66,440	1596	62,220
1702	60,460	1805	67,070	1815	71,420	1689	68,780
1801	65,140	1916	73,850	1905	76,900	1805	75,140
1912	70,580	1986	77,570	2001	81,210	1910	80,920
1991	74,850	2106	84,180	2121	88,280	1999	86,480
2088	80,710	2197	89,450	2212	93,680	2114	93,970
2211	87,070	2298	96,020	2323	100,460	2203	98,530
2258	90,170	2400	102,380	2432	107,820	2300	105,020
2325	94,810	2455	105,860	2515	113,010	2402	111,840
2394	98,910	2501	109,030			2488	118,010
2470	103,720						



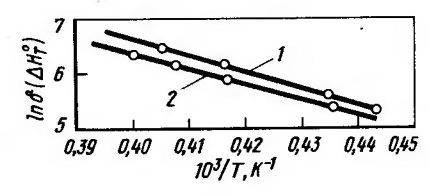


Рис. 13. Энтальпия карбидов титана при высоких температурах:
1 – $TiC_{0,99}$; 2 – $TiC_{0,82}$; 3 – $TiC_{0,71}$; 4 – $TiC_{0,64}$

Рис. 14. К расчету энергии образования вакансий в карбонитридах титана $TiC_{0,71}$ (1) и $TiC_{0,64}$ (2)

$$TiC_{0,82}: H^\circ_T - H^\circ_{298} = 34,074T + 5,824 \cdot 10^{-3} T^2 - 9807; \quad (4.9)$$

$$TiC_{0,71}: H^\circ_T - H^\circ_{298} = 33,932T + 4,987 \cdot 10^{-3} T^2 + 4,301 \cdot 10^7 \exp(-24513/T) - 9431; \quad (4.10)$$

$$TiC_{0,64}: H^\circ_T - H^\circ_{298} = 33,790T + 4,565 \cdot 10^{-3} T^2 + 5,033 \cdot 10^8 \exp(-29860/T) - 10485. \quad (4.11)$$

Среднее отклонение опытных данных от рассчитанных по каждому из приведенных уравнений не превышает 0,15 %.

Третий член (с экспонентой) в уравнениях (4.10) и (4.11), отражающий более интенсивный рост энтальпии соответствующих карбидов при высоких температурах, вычислен в предположении, что указанный рост вызван образованием термических вакансий.

Дополнительную энтальпию, связанную с образованием вакансий $\delta(\Delta H_T)$, можно выразить формулой (3.10).

Рассмотрим более подробно способ расчета уравнений (4.10) и (4.11) на примере обработки экспериментальных данных для $TiC_{0,71}$ (см. табл. 11). Дополнительная энтальпия $\delta(\Delta H^\circ_T)$ определена как разность экспериментальных значений энтальпии при каждой данной температуре $\Delta H^\circ_{T\,ист}$ и значений энтальпии $\Delta H^\circ_{T\,экс}$, экстраполированных к указанным температурам по уравнению

$$H^\circ_T - H^\circ_{298} = 33,932T + 4,987 \cdot 10^{-3} T^2 - 9431.$$

Т а б л и ц а 12. Значения $\ln \delta(\Delta H^\circ_T) = f(1/T)$ для карбида $TiC_{0,71}$

T, К	ΔH°_T, кДж/моль истинная	ΔH°_T, кДж/моль экстраполированная	δ	$\ln \delta$	$10^3/T$, К⁻¹
2298	96,023	94,998	1025	6,9324	0,4349
2400	102,203	100,726	1476	7,2971	0,4167
2455	105,876	103,931	1946	7,5735	0,4073
2501	109,043	106,629	2414	7,7890	0,3998

Это уравнение получено методом наименьших квадратов обработкой на ЭВМ экспериментальных данных для $TiC_{0,71}$ в интервале 1300...2200 К, где аномалии роста энтальпии еще не наблюдается.

Как можно видеть из рис. 14, все точки зависимости $\ln \delta(\Delta H^\circ_T) = f(1/T)$, построенной по данным табл. 12, хорошо ложатся на прямую.

Это обстоятельство, как видно из формулы (3.10), свидетельствует о том, что наблюдаемое увеличение интенсивности роста энтальпии определяется образованием вакансий. Если это так, то энергию их образования можно приближенно оценить по тангенсу угла наклона прямой $U = \lg \alpha R$, где R – газовая постоянная.

Таким образом, в соответствии с данными табл. 12

$$U = [(7,7820 - 6,9324) \cdot 10^3/0,0351]\, 8,314 = 203,79 \text{ кДж}.$$

Зная величину U, по уравнению (3.10) можно рассчитать энтропийный множитель P ($P = 211$), определяющий концентрацию дефектов. Следовательно, дополнительный член к уравнению (4.12), отражающий образование вакансий, будет иметь вид, Дж/моль:

$$\delta(\Delta H^\circ_T) = 203790 \cdot 211 \exp(-203790/8,314T) = 4,301 \cdot 10^7 \exp(-24513/T).$$

Складывая это уравнение с уравнением для интервала 1300...2200 К, получаем уравнение (4.10), справедливое во всем исследованном интервале температур, поскольку с понижением температуры член с экспонентой очень быстро уменьшается до ничтожной величины.

Оценочные значения энергии образования вакансий для карбидов $TiC_{0,64}$ и $TiC_{0,71}$ составляют 248,3 и 203,79 кДж/моль, а их концентраций 1,3 и 1,1 % соответственно. При исследовании температурной зависимости модуля Юнга при температурах выше 0,4...0,5 $T_{пл}$ обнаружено отклонение этой зависимости от линейной [127...129]. Это явление авторы указанных работ также связывают с образованием термических вакансий в решетках карбидов. Величина энтальпии образования вакансий для $TiC_{0,99}$ составляет 133,9 ± 4 кДж/моль [127].

В пользу того, что отмеченные аномалии изменения энтальпии и модуля Юнга обусловлены образованием термических вакансий, кроме требуемых теорией и наблюдаемых на опыте линейных зависимостей логарифма аномального прироста соответствующих величин от значений $1/T$, могут свидетельствовать заключения авторов [130], которые считают, что теплоты образования точечных дефектов должны быть близки по величине к энтальпии образования карбидов при $T = 0$ K. Справедливость этого предположения авторы [130] обосновывают на примере экспериментального определения энтальпии образования термических вакансий в подрешетке углерода карбида урана [131]. Найденная в этой работе величина энтальпии образования вакансий практически совпала с энтальпией образования карбидов урана. Сравнивая полученные нами величины энтальпий образования вакансий с данными [127] и с величинами стандартных теплот образования карбидов титана [122], видим, что полученные нами величины гораздо лучше согласуются с энтальпиями образования карбидов, чем результаты [127].

В работе [188] приведены расчетные значения энергий образования вакансий в углеродной и металлической подрешетках карбидов переходных металлов. Сравнивая полученные автором значения энергий образования вакансий с результатами [188], можно заключить, что образование вакансий в карбиде титана происходит как в металлической, так и в углеродной подрешетках. Так, полученные автором значения занимают промежуточное положение между значениями энергий образования вакансий в титановой (344,7 кДж/моль) и углеродной (96,55 кДж/моль) подрешетках [188], причем при обеднении карбида углеродом растет и энергия образования вакансий. Это свидетельствует о том, что в более бедных углеродом карбидах титана начинает возрастать доля вакансий, образующихся в титановой подрешетке. Отметим, что здесь и в дальнейшем мы полагаем, что вакансии в карбидах образуются по механизму Шоттки.

Дифференцированием по температуре уравнений (4.8) ... (4.11) получены температурные зависимости теплоемкости карбидов, Дж/ /(моль · K):

$$TiC_{0,99}:\ C_p = 34{,}217 + 13{,}230 \cdot 10^{-3} T; \qquad (4.12)$$

$$TiC_{0,82}:\ C_p = 34{,}074 + 21{,}648 \cdot 10^{-3} T; \qquad (4.13)$$

$$TiC_{0,71}:\ C_p = 33{,}932 + 9{,}975 \cdot 10^{-3} T + 1{,}054 \cdot 10^{12} T^{-2} \exp(-24513/T); \qquad (4.14)$$

$$TiC_{0,64}:\ C_p = 33{,}790 + 9{,}129 \cdot 10^{-3} T + 1{,}5025 \cdot 10^{13} T^{-2} \exp(-29860/T). \qquad (4.15)$$

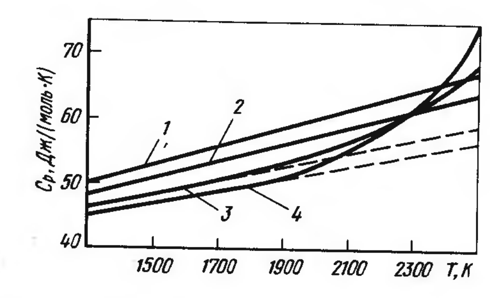


Рис. 15. Температурная зависимость теплоемкости карбидов титана:
1 – $TiC_{0,99}$; 2 – $TiC_{0,82}$; 3 – $TiC_{0,71}$; 4 – $TiC_{0,64}$

Зависимость теплоемкости карбидов титана от температуры представлена на рис. 15.

Следует отметить, что получаемые с помощью уравнения (4.12) величины теплоемкости с точностью до 0,2 % совпадают во всем температурном интервале с результатами непосредственного измерения истинной теплоемкости [134]. Это является подтверждением корректного выбора в нашей работе аппроксимирующего полинома энтальпии.

По методике, изложенной в п. 3.5, рассчитаны доверительные границы значений энтальпии, получаемых с помощью уравнений (4.8) ... (4.11) и значений теплоемкости, получаемых с помощью уравнений (4.12) ... (4.15). Следует отметить, что в обработку по определению доверительных границ значений энтальпии и теплоемкости не включены экспериментальные данные по энтальпии карбидов $TiC_{0,71}$ и $TiC_{0,64}$ в интервале температур 2300 ... 2500 K, где наблюдалось отмеченное выше аномальное изменение энтальпии. Доверительные границы значений энтальпии и теплоемкости для доверительного интервала 0,95 представлены в табл. 13.

Для того чтобы получить уравнение температурной зависимости энтропии и приведенной энергии Гиббса исследованных соединений, необходимо знать энтропию карбидов на нижней температурной границе исследования. Для ее расчета использован второй сравнительный метод Карапетьянца, который, как показано в п. 3.6, дает хорошие результаты при его применении для ряда соединений одной и той же системы. При этом карбиды в области гомогенности рассматривали как систему твердых растворов вычитания TiC – Ti. Энтропию при 1200 K оценивали на основе значений теплоемкости. Уравнение

$$S^{\circ}_{1200} = C_{p1200} A + B \qquad (4.16)$$

получено исходя из значений S°_{1200} и C_{p1200}, приведенных в работе [91], обобщающей результаты многих исследований, и аналогичных данных для металлического титана [126]. После подстановки этих данных уравнение (4.16) имеет вид

Т а б л и ц а 13. Доверительные границы значений теплоемкости, Дж/(моль · К), и энтальпии, Дж/моль, полученных с помощью уравнений (4.8) ... (4.17)

T, К	$TiC_{0,99}$		$TiC_{0,82}$		$TiC_{0,71}$		$TiC_{0,64}$	
	δC_p	δH_{298}^T	δC_p	δH_{298}^T	δC_p	δH_{298}^T	δC_p	δH_{298}^T
1300	2,74	938,5	3,39	1237,5	6,20	1707	3,23	847,1
1400	2,31	708,1	2,90	942,3	5,04	1174	2,57	586,6
1500	1,90	527,5	2,43	701,5	3,90	769,1	1,94	404,3
1600	1,50	398,5	1,96	517,2	2,80	500,4	1,37	300,6
1700	1,13	319,7	1,52	391,0	1,84	367,6	0,96	260,5
1800	0,84	282,3	1,12	319,5	1,32	333,1	0,96	259,6
1900	0,73	272,0	0,85	289,7	1,72	359,1	1,36	297,9
2000	0,86	282,6	0,83	287,1	2,65	475,1	1,93	400,1
2100	1,16	322,0	1,08	310,7	3,74	723,3	2,56	581,3
2200	1,53	404,6	1,46	374,8	4,87	1108,6	3,22	841,0
2300	1,94	538,6	1,90	493,4	–	–	–	–
2400	2,35	724,3	2,37	670,6	–	–	–	–
2500	2,78	959,6	1,84	904,9	–	–	–	–

$$S^0_{1200} = C_{p1200} \cdot 0{,}6707 + 55{,}40. \qquad (4.17)$$

Подставляя в это уравнение значения C_{p1200}, вычисленные по формулам (4.12 ... (4.15), для карбидов $TiC_{0,99}$; $TiC_{0,81}$; $TiC_{0,71}$ и $TiC_{0,64}$ получили следующие значения S^0_{1200}, Дж/(моль · К): 88,99; 87,61; 86,18 и 85,40 соответственно. Уравнение температурной зависимости энтропии для карбидов исследованных составов находили из соотношения

$$S^0_T = S^0_{1200} + \int_{1200}^{T} (C_p/T)\,dT. \qquad (4.18)$$

В результате получены следующие соотношения для температурной зависимости энтропии карбидов в интервале 1200 ... 2500 К, Дж/ /(моль · К):

$$TiC_{0,99}:\ S^0_T = 78{,}80 \lg T + 13{,}230 \cdot 10^{-3} T - 169{,}59; \qquad (4.19)$$

$$TiC_{0,82}:\ S^0_T = 78{,}47 \lg T + 11{,}648 \cdot 10^{-3} T - 167{,}96; \qquad (4.20)$$

$$TiC_{0,71}:\ S^0_T = 78{,}14 \lg T + 9{,}975 \cdot 10^{-3} T - 166{,}37; \qquad (4.21)$$

$$TiC_{0,64}:\ S^0_T = 77{,}82 \lg T + 9{,}129 \cdot 10^{-3} T - 165{,}12. \qquad (4.22)$$

Уравнения (4.21) и (4.22) пригодны для определения энтропии в интервале 1200 ... 2200 К, где отсутствовало аномальное изменение энтальпии и теплоемкости.

По известному термодинамическому соотношению получены уравнения температурной зависимости приведенного потенциала Гиббса, Дж/(моль · К):

$$TiC_{0,99}:\ \Phi'_T = 78{,}80 \lg T + 6{,}615 \cdot 10^{-3} T + 8406 T^{-1} - 203{,}81; \qquad (4.23)$$

$$TiC_{0,82}:\ \Phi'_T = 74{,}47 \lg T + 5{,}824 \cdot 10^{-3} T + 9807 T^{-1} - 202{,}03; \qquad (4.24)$$

$$TiC_{0,71}:\ \Phi'_T = 78{,}14 \lg T + 4{,}987 \cdot 10^{-3} T + 9431 T^{-1} - 200{,}30; \qquad (4.25)$$

$$TiC_{0,64}:\ \Phi'_T = 77{,}82 \lg T + 4{,}565 \cdot 10^{-3} T + 10845 T^{-1} - 198{,}91. \qquad (4.26)$$

Уравнения (4.25) и (4.26) по отмеченной выше причине могут быть использованы для вычисления Φ'_T в интервале 1200 ... 2200 К.

Как видно из рис. 16, энтальпия и теплоемкость в системе TiC_{1-x} изменяются с изменением x линейно. Учитывая это, для аппроксима-

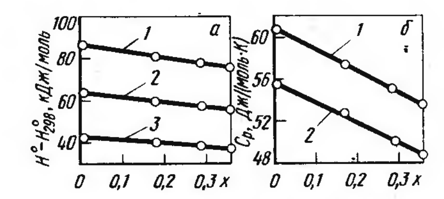


Рис. 16. Изотермы энтальпии (*а*) и таплоемкости (*б*) в системе TiC_{1-x}:
1 – T = 2000 K; *2* – 1600 K; *3* – 1200 K

ции температурно-концентрационной зависимости энтальпии использовано уравнение (3.29). При нахождении коэффициентов этого уравнения методом наименьших квадратов на ЭВМ ЕС-1020 в обработку не включены экспериментальные данные по $TiC_{0,71}$ и $TiC_{0,64}$ в интервале 2300...2500 K, где отмечалось аномальное изменение энтальпии с температурой. В результате получено следующее уравнение температурно-концентрационной зависимости энтальпии системы TiC_{1-x}, Дж/моль [151]:

$$H^\circ_T - H^\circ_{298} = 6737x - 18{,}67xT + 38{,}69T + + 5{,}46\cdot 10^{-3}T^2 - 12197. \qquad (4.27)$$

Оно со средним квадратическим отклонением 487 Дж/моль описывает всю совокупность экспериментальных данных.

Доверительные δ границы коэффициентов уравнения (4.27) с доверительной вероятностью 0,95, рассчитанные для системы TiC_{1-x} по методике, описанной в п. 3.4, приведены ниже:

Коэффициент.	6737	–18,670	38,69	$5{,}460\cdot 10^{-3}$	–12197
δ	317	1,79	1,02	$0{,}31\cdot 10^{-3}$	937

Как видно из этих данных, все коэффициенты температурно-концентрационной зависимости энтальпии являются статистически значимыми. Это согласно [75] указывает на статистическую адекватность полинома (4.27).

В табл. 14 приведены экспериментальные значения энтальпии карбидов в системе TiC_{1-x} значения, вычисленные по уравнению (4.27), и относительное отклонение вычисленных значений от экспериментальных. Видно, что только в одном случае ($TiC_{0,99}$, T = 1596 K) вычисленное значение отличается от экспериментального больше, чем на ошибку измерения, которая согласно [62] составляет 1,1 %. В основном же относительное отклонение вычисленных значений не превышает 1 %. Это еще раз свидетельствует об адекватном описании полиномом (4.27) всей совокупности экспериментальных данных.

Путем дифференцирования уравнения (4.27) по температуре получена температурно-концентрационная зависимость теплоемкости системы TiC_{1-x}, Дж/(моль · K):

3047

Таблица 14. Экспериментальные ($\Delta H_э$) и вычисленные ($\Delta H_в$) значения энтальпии карбидов титана, кДж/моль

$TiC_{0,99}$ (x = 0,01)				$TiC_{0,82}$ (x = 0,18)				$TiC_{0,71}$ (x = 0,29)				$TiC_{0,64}$ (x = 0,36)			
T, K	$\Delta H_э$	$\Delta H_в$	Δ, %	T, K	$\Delta H_э$	$\Delta H_в$	Δ, %	T, K	$\Delta H_э$	$\Delta H_в$	Δ, %	T, K	$\Delta H_э$	$\Delta H_в$	Δ, %
1295	46,820	46,893	+0,2	1378	47,700	48,073	+0,8	1416	48,410	47,828	–1,2	1298	41,090	40,927	–0,4
1396	52,510	52,269	–0,5	1500	54,730	54,302	–0,8	1515	53,260	52,709	–1,0	1405	46,020	45,928	–0,2
1505	58,280	58,194	–0,2	1612	60,380	60,164	–0,3	1611	57,910	57,542	–0,6	1499	50,460	50,424	–0,1
1596	62,220	63,239	+1,6	1723	66,440	66,108	–0,5	1700	62,630	62,114	–0,8	1623	56,360	56,504	+0,3
1689	68,780	68,490	–0,4	1815	71,420	71,137	+0,4	1805	67,070	67,619	+0,8	1702	60,460	60,455	+0,0
1805	75,140	75,171	±0,0	1905	76,900	76,146	–1,0	1916	73,850	73,570	–0,4	1801	65,140	65,525	+0,6
1910	80,920	81,524	+0,7	2001	81,210	81,587	+0,5	1986	77,570	77,391	–0,2	1912	70,580	71,325	+1,1
1999	86,480	86,674	+0,2	2121	88,280	88,530	+0,3	2106	84,180	84,068	–0,2	1991	74,850	75,536	+0,9
2114	93,970	93,686	–0,3	2212	93,680	93,899	+0,2	2197	89,450	89,236	–0,1	2088	80,710	80,799	+0,1
2203	98,530	99,213	+0,3	2323	100,460	100,571	+0,1	–	–	–	–	2211	87,070	87,620	+0,6
2300	105,020	105,334	+0,3	2432	107,820	107,254	–0,5	–	–	–	–	–	–	–	–
2402	111,840	111,882	±0,0	2515	113,010	112,430	–0,5	–	–	–	–	–	–	–	–
2488	118,010	117,491	–0,4	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

$$C_p = 38{,}69 - 18{,}67x + 10{,}92 \cdot 10^{-3}T. \qquad (4.28)$$

В табл. 15 приведено сравнение величин теплоемкости, вычисленных по уравнениям (4.12) ... (4.15), которые условимся считать экспериментальными, с полученными на основе выражения (4.28). Сравнивая эти данные с данными табл. 13, видим, что различие вычисленных по уравнению (4.28) значений теплоемкости с экспериментально наблюдаемыми не выходит в основном за пределы доверительных границ теплоемкости. Только для состава $TiC_{0,64}$ в интервале температур 1700 ... 1900 К различие вычисленных и экспериментальных значений теплоемкости несколько превышает значение доверительных границ [на величину порядка 0,5 Дж/(моль · К)]. Таким образом, и в отношении теплоемкости системы TiC_{1-x} уравнения (4.27) и (4.28), описывающие температурно-концентрационную зависимость энтальпии и теплоемкости, можно считать адекватными данной выборке экспериментальных значений энтальпии. Отметим, что уравнения (4.27) и (4.28) можно применять для вычисления энтальпии и теплоемкости карбидов титана любого состава в области гомогенности в интервале температур 1200 ... 2200 К, а для составов, богатых углеродом (начиная с $TiC_{0,80}$), — в интервале 1200 ... 2500 К.

Подставив в уравнение (4.28) T = 1200 К, а затем подставив полученный результат в уравнение (4.17), для зависимости абсолютной энтропии от параметра x в формуле TiC_{1-x} при 1200 К получим выражение, Дж/(моль · К):

$$S^{\circ}_{1200} = 90{,}14 - 12{,}52x. \qquad (4.29)$$

Для расчета уравнения температурно-концентрационной зависимости энтропии системы TiC_{1-x} в интервеле 1200 ... 2500 К подставим выражения (4.28) и (4.29) в формулу (4.18). В результате получим, Дж/(моль · К):

$$S^{\circ}_T = 89{,}10 \lg T + 10{,}920 \cdot 10^{-3}T - 43{,}00x \lg T + 119{,}85x - 197{,}28. \qquad (4.30)$$

Используя уравнения (4.27) и (4.30), по известному термодинамическому соотношению получим выражение для температурно-концентрационной зависимости приведенной энергии Гиббса системы TiC_{1-x}, Дж/(моль · К):

$$\Phi'_T = 89{,}10 \lg T + 5{,}460 \cdot 10^{-3}T + 12197T^{-1} - 43{,}00x \lg T + 138{,}52x - 6737xT^{-1} - 235{,}97. \qquad (4.31)$$

Уравнения (4.30) и (4.31) пригодны для определения энтропии и приведенной энергии Гиббса карбидов титана любого состава в пределах области гомогенности в интервале 1200 ... 2200 К.

На основе энтальпии образования карбида $TiC_{0,79}$ ΔH°_{f298} =

Таблица 15. Сравнение значений C_p', полученных на основе выражений (4.12) ... (4.15), с C_p'', рассчитанными по уравнению (4.28), Дж/(моль · К)

T, К	$TiC_{0,99}$ (x = 0,01)			$TiC_{0,82}$ (x = 0,18)			$TiC_{0,71}$ (x = 0,29)			$TiC_{0,64}$ (x = 0,36)		
	C_p'	C_p''	Δ	C_p'	C_p''	Δ	C_p'	C_p''	Δ	C_p'	C_p''	Δ
1300	51,38	52,71	+ 1,37	49,20	49,54	+ 0,34	46,90	47,48	+ 0,58	45,66	46,17	+ 0,51
1400	52,72	53,80	+ 1,08	50,38	50,63	+ 0,25	47,89	48,58	+ 0,69	46,57	47,27	+ 0,70
1500	54,06	54,90	+ 0,84	51,55	51,72	+ 0,17	48,89	49,67	+ 0,78	47,48	48,36	+ 0,88
1600	55,40	55,99	+ 0,59	52,72	52,82	+ 0,10	49,89	50,76	+ 0,87	48,39	49,45	+ 1,09
1700	56,69	57,08	+ 0,39	53,89	53,91	+ 0,02	50,89	51,87	+ 0,96	49,31	50,55	+ 1,24
1800	58,03	58,18	+ 0,15	55,06	55,00	− 0,06	51,89	52,95	+ 1,06	50,22	51,64	+ 1,40
1900	59,33	59,27	− 0,06	56,19	56,09	− 0,10	52,89	54,04	+ 1,15	51,13	52,73	+ 1,60
2000	60,67	60,37	− 0,31	57,36	57,19	− 0,17	55,88	55,13	+ 1,15	52,05	53,83	+ 1,78
2100	62,01	61,45	− 0,56	58,53	58,28	− 0,25	54,88	56,23	+ 1,35	52,96	54,92	+ 1,96
2200	63,30	62,55	− 0,75	59,70	59,37	− 0,33	55,88	57,32	+ 1,44	53,87	56,01	+ 2,14
2300	64,64	63,64	− 1,00	60,88	60,47	− 0,41						
2400	65,98	64,73	− 1,25	62,05	61,56	− 0,51						
2500	67,28	65,83	− 1,45	63,18	62,65	− 0,53						

$= -182{,}841$ кДж/моль [122] и рекомендованного в [112] значения стандартной энтальпии образования $TiC_{1,0}$, равного 208,024 кДж/моль, методом средних [80] получено следующее уравнение зависимости стандартной энтальпии образования от параметра x в формуле TiC_{1-x}:

$$\Delta H_{f298} = -208{,}024 + 119{,}919x. \quad (4.32)$$

Выражение (4.32) позволило рассчитать температурную зависимость изобарного потенциала образования карбидов [151] исходя из реакции

$$Ti + (1-x)\,C = TiC_{1-x}. \quad (4.33)$$

Температурную зависимость изменения энергии Гиббса в ходе этой реакции рассчитывали по уравнению

$$\Delta G'_T = \Delta H^{o}_{f298} - T\Delta\Phi'_T. \quad (4.34)$$

Изменение приведенной энергии Гиббса для реакции (4.33) рассчитывали по закону Гесса:

$$\Delta\Phi'_T = \Phi'_T(TiC_{1-x}) - [\Phi'_T(Ti) + (1-x)\Phi(C)]. \quad (4.35)$$

Для вычисления значений ΔG^{o}_T в формулу (4.34) подставляли величину ΔH_{f298} из уравнения (4.32), а вычисление температурной зависимости величины $\Delta\Phi'_T$ проведено на основе значений $\Phi'_T(TiC_{1-x})$ из уравнения (4.31), $\Phi'_T(Ti)$ из [126] и $\Phi'_T(C)$ из [132].

На основе полученных здесь соотношений на ЭВМ ЕС-1020 с шагом по параметру $x = 0{,}05$ и по $T = 100$ К рассчитаны основные термодинамические свойства карбидов титана в интервале 1200...2500 К, а также основные термодинамические параметры реакций их получения (табл. II приложения).

Установлено, что величины изобарного потенциала образования карбидов ΔG^{o}_T изменяются с температурой практически линейно. Это позволило представить температурную зависимость энергии Гиббса образования карбидов уравнением, Дж/моль:

$$\Delta G^{o}_T = A + BT. \quad (4.36)$$

Коэффициенты уравнения (4.36) для карбидов титана представлены в табл. 16. Там же приведено максимальное относительное отклонение (Δ_{max}) полученных табличных данных (см. приложение) от рассчитанных по уравнению (4.36).

Уравнения типа (4.36) пригодны для описания ΔG^{o}_T системы TiC_{1-x} в интервале 1200...2200 К, а для составов, богатых углеродом (начиная с $x = 0{,}20$ и меньше), — в интервале 1200...2500 К.

Ошибка приведенных в приложении значений $H^{o}_T - H^{o}_{298}$, S^{o}_T, Φ'_T для карбидов титана оценивается величиной 1,5...2 %, а ошибка значений C_p — величиной 2,5...3 % (примерно в этих пределах данные

Таблица 16. Коэффициенты уравнений температурной зависимости энергии Гиббса образования карбидов титана (Дж/моль) в области гомогенности

x в формуле TiC_{1-x}	$-A$	B	Δ_{max}, %
0,00	218680	17,38	1,50
0,05	212524	16,47	1,35
0,10	206364	15,56	1,36
0,15	200206	14,65	1,38
0,20	194045	13,74	1,40
0,25	185868	11,14	0,68
0,30	179736	10,26	0,88
0,35	173607	9,368	0,69
0,40	167476	8,480	0,70

автора по карбиду $TiC_{1,0}$ согласуются с результатами других авторов, например [7]). Что касается уровня величины ΔG^{o}_T для $TiC_{1,0}$, то они во всем температурном интервале занимают промежуточное положение между значениями, приведенными в [81] и [125].

Рассмотрим значения теплоемкости карбида титана, близкого по составу к стехиометрическому, полученные разными авторами. Как уже отмечалось, за немногим исключением, исследования теплоемкости при высоких температурах выполнены методом смешения, при использовании которого непосредственно измеряется энтальпия вещества. Теплоемкость находят на основе уравнений зависимости энтальпии от температуры. Это вносит существенную неопределенность в точность значений теплоемкости.

Так, значения энтальпии карбида титана, близкого по составу к стехиометрическому, по данным работ [61, 65, 117], совпадают, как уже отмечалось, в пределах 1 %. Расхождение в значениях теплоемкости, по данным этих же работ, равно 7 %, а справочные данные [9, 11] различаются между собой более чем на 26 %.

Поэтому в работе [91] по методике, изложенной в п. 3.5, получено уравнение теплоемкости типа (3.85), пригодное для расчета этой величины в интервале 0...3000 К. Расчет проводили с использованием низкотемпературных значений теплоемкости $TiC_{0,99}$ из работы [115] и величины коэффициента электронной теплоемкости γ из [133]. Коэффициент α определяли, как описано в п. 3.5. В результате на ЭВМ "Минск-22" получено уравнение теплоемкости карбида титана, Дж/(моль · К):

$$C_p = E(840/T) + D(600/T) + 0{,}50\cdot10^{-3}T + 1{,}05\cdot10^{-4}T^{3/2}. \quad (4.37)$$

Среднее отклонение опытных [115] и вычисленных по (4.37) зна-

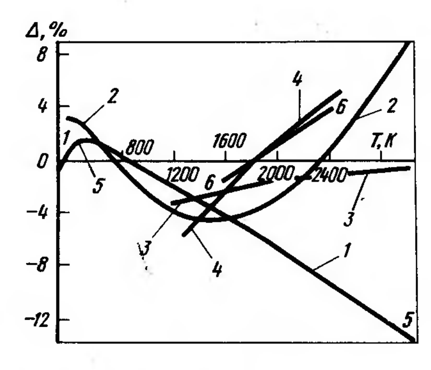


Рис. 17. Отклонение значений теплоемкости, полученных разными авторами, от рассчитанных по уравнению (4.37):
1 – [117]; *2* – [9]; *3* – [61]; *4* – [65]; *5* – [11]; *6* – [134]

чений теплоемкости в интервале 50...150 K не превышает 2 %, с увеличением температуры (выше 200 K) эта величина не превышает 0,5 %.

Принимая, что электронная теплоемкость – линейная функция температуры вплоть до 3000 K, по уравнению (4.37) рассчитали теплоемкость карбида титена в интервале 0–3000 K.

На рис. 17 показано отклонение теплоемкости по данным различных авторов от вычисленных по уравнению (4.37). Видно, что уравнение (4.37) хорошо усредняет величины теплоемкости во всем температурном интервале по данным различных работ. Наиболее надежные значения теплоемкости получены автором [61], а справочные данные в области высоких температур, где теплоемкость получена путем экстраполяции низко- и среднетемпературных данных, не достаточно точны.

Таблица 17. Термодинамические свойства карбида титана

T, K	C_p, Дж/(моль · K)	$H^\circ_T - H^\circ_{298}$, Дж/моль	S°_T, Дж/(моль · K)	Φ°_T, Дж/(моль · K)
1	2	3	4	5
0	0	0	–	–
10	0,008	0,042	0,004	–
20	0,092	0,879	0,021	–
30	0,276	2,720	0,048	–
40	0,619	7,196	0,218	0,038
50	1,180	16,19	0,414	0,092
60	1,975	31,97	0,699	0,163
70	3,121	55,10	1,084	0,264
80	4,238	94,22	1,548	0,372
90	5,640	164,5	2,130	0,535

1	2	3	4	5
100	7,180	207,7	2,799	0,724
120	10,49	384,4	4,812	1,607
140	14,04	629,7	6,686	2,188
150	15,73	778,6	7,715	2,527
160	17,42	944,3	8,782	2,883
180	20,67	1325	11,02	3,657
200	23,73	1769	13,36	4,510
220	26,42	2271	15,74	5,418
240	28,94	2833	18,15	6,347
250	30,04	3128	19,35	6,841
260	31,19	3434	20,55	7,347
280	33,05	4243	22,93	7,778
298	34,72	4853	25,00	8,719
300	34,77	4920	25,27	8,866
400	40,91	8498	36,17	14,93
500	44,48	12770	45,73	20,21
600	46,82	17330	54,10	25,21
700	48,45	22080	61,46	29,87
800	49,83	26990	68,03	34,29
900	50,88	32030	73,97	38,39
1000	51,84	37160	79,37	42,22
1100	52,72	42380	84,35	45,81
1200	53,56	47700	88,99	49,24
1300	54,31	53090	93,30	52,47
1400	55,10	58580	97,36	55,52
1500	55,86	63720	101,25	58,53
1600	56,65	69750	104,89	61,30
1700	57,40	75440	108,36	63,97
1800	58,20	81210	111,67	66,57
1900	58,95	87070	114,81	68,99
2000	59,79	93010	117,86	71,38
2100	60,58	99040	120,79	73,64
2200	61,38	105100	123,64	75,86
2300	62,22	111290	126,36	77,95
2400	63,09	117570	129,03	80,04
2500	63,93	123930	131,63	82,05
2600	64,77	130160	134,05	83,97
2700	65,64	136690	136,61	85,98
2800	66,57	143300	139,03	87,86
2900	67,45	150000	141,38	89,66
3000	68,37	156820	143,68	91,42

На основе вычисленных значений теплоемкости определены по известным термодинамическим соотношениям основные термодинамические характеристики карбида титана (табл. 17). Приведенные величины характеризуются ошибкой порядка 2 %, оцененной из сопоставления рассчитанных значений теплоемкости с экспериментальными при

низких температурах. Следует отметить, что полученные нами величины стандартной теплоемкости и энтропии в пределах 1,3 и 1,0 % соответственно согласуются с данными работы [112].

4.2. КАРБИД ЦИРКОНИЯ

При низких температурах (5...350 К) теплоемкость карбида циркония, близкого по составу к стехиометрическому ($ZrC_{0,968}$), исследована в работе [135]. Карбид содержал, % (по массе): 88,16 Zr; 11,45 C; 0,12 Fe; 0,15 N; 0,05 O. Измерения проведены в адиабатическом калориметре, измеряемой величиной была истинная теплоемкость карбида циркония. Полученные в работе [135] результаты (выборочно) представлены в табл. 18.

В работе [61] с точностью до ± 1,4 % измерена энтальпия $Zr_{0,958}$ в области 1300...2800 К. Карбид имел следующий химический состав, % (по массе): 88,24 Zr; 11,13 $C_{связ}$; 0,24 $C_{своб}$; 0,1 Hf, а также $5 \cdot 10^{-2}$ O. Период кристаллической решетки карбида a = 0,46953 ± ± 0,002 нм. Полученные автором [61] уравнения энтальпии, Дж/моль, и теплоемкости, Дж/(моль · К), имеют вид

$$H_T^o - H_{310}^o = 41{,}501T + 0{,}477 \cdot 10^{-3}T^2 - 9259; \qquad (4.38)$$

$$C_p = 41{,}501 + 0{,}954 \cdot 10^{-3}T. \qquad (4.39)$$

П.Б.Кантор и Е.Н.Фомичев [171] исследовали зависимость энтальпии карбида циркония (молекулярная масса 103,231) в интервале температур 500...2300 К методом смешения. По оценкам авторов, точность определения энтальпии 1,08 %. Зависимость энтальпии от температуры, по данным этой работы, выражается уравнением, Дж · моль:

Таблица 18. Термодинамические свойства карбида циркония в интервале температур 5...350 К [135]

T, К	C_p, Дж/(моль · К)	$H_T^o - H_0^o$, Дж/моль	S_T^o, Дж/(моль · К)	Φ_T^o, Дж/(моль · К)
5	0,0033	0,004	0,0012	0,0004
20	0,1180	0,615	0,0042	0,0117
40	0,3836	12,15	0,3950	0,0912
60	5,142	70,29	1,5280	0,3665
100	12,78	421,2	5,834	1,6213
140	19,96	1079	11,30	3,592
180	26,10	2005	17,08	5,946
220	29,89	3151	22,82	8,493
260	34,94	4476	28,33	11,13
298	37,90	5862	33,33	13,65
300	38,02	5935	33,55	13,77
350	40,91	7912	39,64	17,04

$$H_T^o - H_{298}^o = 52{,}852T - 1{,}736 \cdot 10^{-3}T^2 \cdot 2 + 13{,}397 \cdot 10^5 T^{-1} + 0{,}8715. \qquad (4.40)$$

В работе [136] с точностью 1,5 % исследована температурная зависимость энтальпии карбида $ZrC_{0,98}$ в интервале 1200...2500 К. Карбид содержал, % (по массе): Zr 88,1; $C_{общ}$ 11,7; 0,2 $C_{своб}$. Ошибка измерения, проведенного методом смешения, не превышала 1,5 %. Получены следующие уравнения энтальпии, Дж · моль, и теплоемкости, Дж/(моль · К):

$$H_T^o - H_{298}^o = 25{,}18T + 91{,}713 \cdot 10^{-3}T^2 - 1594; \qquad (4.41)$$

$$C_p = 25{,}18 + 183{,}43 \cdot 10^{-3}T. \qquad (4.42)$$

Авторы [137] наряду с температуропроводностью и теплопроводностью исследовали температурную зависимость удельной теплоемкости карбидов циркония двух составов, % (по массе):

$ZrC_{0,95}$: Zr 86,3; $C_{общ}$ 11,5; W 0,48; N 0,01; O 0,51;

$ZrC_{0,85}$: Zr 87,4; $C_{общ}$ 10,9; W 0,6; N 0,17; O 0,34.

Первый образец был изготовлен методом холодного прессования и спекания в вакууме, а второй — методом горячего прессования в вакууме при 2373 К и давлении 4,9 МПа. Результаты [137] приведены в табл. 19. Точность определения теплоемкости, по оценкам авторов, 4 %.

Авторы [138] методом смешения с использованием установки, описанной в [140], исследовали температурную зависимость энтальпии карбида циркония, близкого по составу к стехиометрическому при высоких температурах. Уравнения энтальпии, Дж/моль, и теплоемкости, Дж/(моль · К), приведенные в этой работе, имеют вид

$$H_T^o - H_{298}^o = 45{,}990T + 2{,}4204 \cdot 10^{-3}T^2 + 8{,}368 \cdot 10^5 T^{-1} - 16736;$$

$$C_p = 45{,}99 + 4{,}8408 \cdot 10^{-3}T + 8{,}368 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Уравнения справедливы для интервала температур 1000...3000 К.

Таблица 19. Истинная теплоемкость карбидов циркония, Дж/(г · К) [137]

Карбид	C_p, Дж/(г · К), при T, К						
	1400	1600	1800	2000	2200	2400	2600
$ZrC_{0,95}$	0,477	0,498	0,515	0,531	0,552	0,573	0,594
$ZrC_{0,85}$	0,502	0,531	0,561	0,590	0,623	0,652	0,682

И.И.Петрова и В.Я.Чеховской [139] исследовали истинную теплоемкость карбида циркония импульсным методом в интервале 1600 ... 2300 К. Образец получен методом холодного прессования с последующим спеканием в вакууме. Он содержал, % (по массе): 84,41 Zr; 13,72 $C_{общ}$; 2,14 $C_{своб}$; 11,58 $C_{связ}$; 0,23 O; 0,72 N. В данные введена поправка на присутствие в образцах свободного углерода, они приведены к составу $ZrC_{1,0}$. Ошибка определения теплоемкости 3,4 %. По результатам этой работы методом наименьших квадратов получено следующее уравнение истинной теплоемкости ZrC, Дж/(моль · К):

$$C_p = 38{,}41 + 0{,}8389 \cdot 10^{-2}\,T. \qquad (4.43)$$

Определение теплот образования карбидов калориметрическим методом рассмотрено в работах [141 ... 145].

В [112] для $ZrC_{1,0}$ приведено значение $\Delta H_{f298} = -206{,}690 \pm 3{,}35$ кДж/моль, которое непосредственно следует из уравнения, полученного в работе А.Н.Корнилова с сотрудниками [142], кДж/моль:

$$\Delta H^{\circ}_{f298} = -(55{,}65 + 151{,}04x), \qquad (4.44)$$

где x — переменная в формуле ZrC_x.

Для используемой нами формулы ZrC_{1-x} уравнение (4.44) имеет вид, кДж/моль:

$$\Delta H^{\circ}_{f298} = 154{,}04x - 206{,}690. \qquad (4.45)$$

Методом смешения на установке, описанной в п. 2.2, исследована температурная зависимость энтальпии карбидов циркония трех составов в области гомогенности в интервале 1300...2500 К с ошибкой, не превышающей 1,1 % [64].

Образцы карбидов циркония были синтезированы из порошков металлического циркония (чистота 99,90 %) и ламповой сажи в вакууме $1{,}33 \cdot 10^{-2}$ Па при 1900 К с дальнейшим прессованием порошков в цилиндрической пресс-форме и спеканием в вакуумной печи при 2200...2300 К и вакууме $6{,}65 \cdot 10^{-4}$ Па. Однофазность исследуемых карбидов была установлена рентгеновским анализом.

Результаты химического анализа карбидов и определения периода кристаллической решетки приведены в табл. 20.

Масса образцов составляла 3,5...4,5 г, а их пористость — около 20 %. Анализ на наличие в образцах газообразных примесей не производится.

Результаты исследования энтальпии карбидов циркония представлены в табл. 21 и на рис. 18.

Сопоставление полученных нами экспериментальных данных для карбида с максимальным содержанием углерода с результатами других авторов [61, 136, 138] показало их согласие в пределах 0,6 % (максимальное расхождение) во всем температурном интервале.

Таблица 20. Результаты химического % (по массе) и рентгеновского анализов образцов карбидов циркония

Карбид	Zr	$C_{общ}$	$C_{своб}$	*a*, нм
$ZrC_{0,69}$	91,7	8,3	—	0,4689
$ZrC_{0,76}$	91,0	9,0	—	0,4697
$ZrC_{0,99}$	88,1	11,4	0,5	0,4698

Таблица 21. Экспериментальные значения энтальпии карбидов циркония при различных температурах, кДж/моль

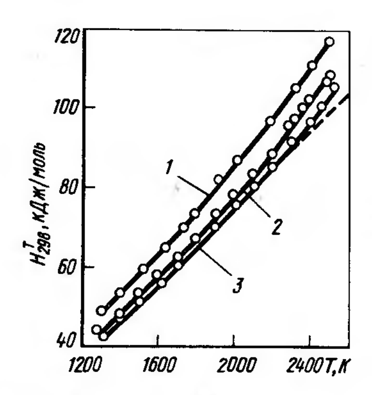
$ZrC_{0,99}$		$ZrC_{0,76}$		$ZrC_{0,69}$	
T, К	$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298}$	*T*, К	$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298}$	*T*, К	$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298}$
1307	48,990	1291	43,640	1311	42,680
1408	53,470	1399	48,070	1407	46,690
1523	59,870	1498	53,050	1497	51,630
1643	64,890	1596	57,820	1615	55,770
1728	70,460	1697	62,470	1701	60,460
1788	74,220	1801	67,610	1901	70,540
1913	81,590	1896	72,550	2011	75,350
2011	87,070	1998	78,160	2098	80,420
2033	91,000	2105	83,510	2203	85,100
2202	96,940	2209	88,870	2305	91,250
2328	105,390	2291	95,770	2395	96,900
2413	111,540	2315	96,820	2462	100,540
2503	117,360	2356	99,200	2530	105,440
		2398	101,880		
		2486	106,980		
		2503	107,990		

Для нестехиометрических карбидов циркония $ZrC_{0,76}$ и $ZrC_{0,69}$ при высоких температурах (выше 2200 К), как и для некоторых дефектных карбидов титана, было найдено увеличение темпа роста энтальпии с температурой (см. рис. 4.6). Как и ранее, предполагается, что оно вызвано образованием термических вакансий.

Ниже приведены уравнения зависимости энтальпии исследованных карбидов от температуры, полученные на основе обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов на ЭВМ, Дж · моль:

$$ZrC_{0,99}:\ H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298} = 30{,}664T + 6{,}958 \cdot 10^{-3}T^2 - 4242; \qquad (4.46)$$

$$ZrC_{0,74}:\ H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298} = 32{,}476T + 4{,}912 \cdot 10^{-3}T^2 + 6{,}941 \cdot 10^{6} \exp(-19960/T) - 6673; \qquad (4.47)$$



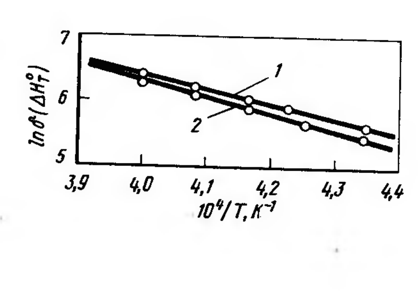


Рис. 18. Энтальпия карбидов циркония при высоких температурах:
1 — $ZrC_{0,99}$; 2 — $ZrC_{0,76}$; 3 — $ZrC_{0,69}$

Рис. 19. Температурная зависимость энергий образования вакансий в карбидах циркония $ZrC_{0,76}$ (1) и $ZrC_{0,69}$ (2)

$$ZrC_{0,69}:\ H_T^0 - H_{298}^0 = 33{,}710T + 4{,}033 \cdot 10^{-3} T^2 + 6{,}774 \cdot 10^6 \exp(-31397/T) - 8498. \quad (4.48)$$

Среднее отклонение опытных данных от рассчитанных менее 0,2 %.

Составляющая с экспонентой в уравнениях (4.47) и (4.48) рассчитана по методике, подробно описанной в п. 4.1. Поэтому нет необходимости излагать ее еще раз. Покажем лишь, что зависимость $\delta(\Delta H_T^0) = f(1/T)$ как для карбида $ZrC_{0,69}$, так и для карбида $ZrC_{0,76}$ имеет линейный характер (рис. 19). Оценочные величины энергий образования вакансий составляют 105,8 и 261,3 кДж/моль для карбидов $ZrC_{0,76}$ и $ZrC_{0,69}$ соответственно. Температурная зависимость концентрации вакансий может быть описана на основе уравнений (4.47) и (4.48) следующими выражениями:

$$ZrC_{0,69}:\ C = 2596 \exp(-31397/T); \quad (4.49)$$

$$ZrC_{0,76}:\ C = 41{,}84 \exp(-19957/T). \quad (4.50)$$

Оценка по этим уравнениям концентрации дефектов при 2500 К дает значение 1 %.

В работе [69] обсуждена зависимость энергии образования вакансий от состава карбида. Заслуживает внимание то обстоятельство, что, по нашим данным, с ростом дефектности подрешетки углерода энтальпия образования вакансий возрастает. По результатам исследования упругих свойств [127...129] наблюдается обратная зависимость. В связи с этим необходимо отметить, что характер зависимости энтальпии образования вакансий от степени комплектности подрешетки углерода, полученный в [127...129], соответствует изменению теплоты образования карбидов в области гомогенности и не противоречит положению об уменьшении суммарной энергии связи по мере обеднения их углеродом [68, 146]. Однако, как показано в работе [8], суммарная энергия связи в карбидах по мере увеличения их дефектности уменьшается в основном не вследствие изменения энергетики единичных связей, которые могли бы прямо характеризовать энтальпию образования вакансий, а вследствие уменьшения количества сильных, преимущественно ковалентных связей металл—углерод. Полученные нами результаты по зависимости энтальпии образования вакансий карбидов от их состава качественно согласуются с результатами работ по диффузии углерода в карбидах [147, 148].

Это обстоятельство, а также результаты работы [188], где приведена энергия образования вакансий в циркониевой и углеродной подрешетках, позволяют предположить, что в карбидах циркония вакансии образуются преимущественно в подрешетке углерода. Так, полученные нами величины энергии образования вакансий ближе к таковым в углеродной подрешетке (127,4 кДж/моль), а по мере обеднения карбида углеродом вакансии начинают появляться и в циркониевой подрешетке (ΔH_f = 381,4 кДж/моль [188]), вследствие чего ΔH_f возрастает.

Для составов, близких к стехиометрическим, явление образования термических вакансий нами не обнаружено, хотя при исследовании модуля Юнга [127...129] указанное явление наблюдалось. В работах по определению модуля упругости образца в процессе исследования находились под нагрузкой. Это обстоятельство могло способствовать инициированию дефектообразования и проявлению его при более низких температурах.

Необходимо отметить, что при исследовании энтальпии методом смешения время термостатирования образца при данной температуре (~ 0,5 ч) является бесконечно большим по сравнению со временем релаксации вакансий [149]. По этой причине в данном случае имеют дело с равновесными значениями концентраций вакансий. Сравнительно большие их величины могут быть объяснены относительно невысокой точностью (относительная ошибка составляет 1,1 %) определения энтальпии. Абсолютная ошибка определения энтальпии всего в 2...3 раза меньше величины $\delta(\Delta H_{298}^0)$ при самых высоких температурах.

Путем дифференцирования уравнений (4.46) ... (4.48) по температуре получены выражения температурной зависимости теплоемкости исследованных карбидов, справедливые в интервале 1200...2500 К, Дж/(моль · К):

$$ZrC_{0,99}:\ C_p = 30{,}664 + 13{,}916 \cdot 10^{-3} T; \quad (4.51)$$

$$ZrC_{0,76}:\ C_p = 32{,}476 + 9{,}824 \cdot 10^{-3} T +$$

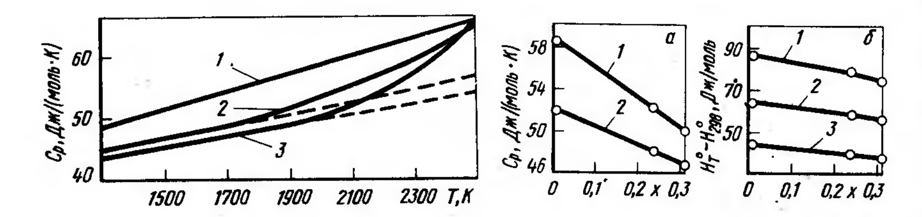


Рис. 20. Температурная зависимость теплоемкости карбидов циркония:
$1 - ZrC_{0,99}$; $2 - ZrC_{0,76}$; $3 - ZrC_{0,69}$

Рис. 21. Изотермы теплоемкости (*а*) и энтальпии (*б*) в системе ZrC_{1-x}:
$1 - T = 2000$ К; $2 - 1600$; $3 - 1200$ К

$$+ 13,853 \cdot 10^{10} T^{-2} \exp(-19957/T); \qquad (4.52)$$

$$ZrC_{0,69}:\ C_p = 33,710 + 8,067 \cdot 10^{-3} T + 31,895 \cdot 10^{12} \cdot T^{-2} \exp(-31397/T). \qquad (4.53)$$

Зависимость теплоемкости карбидов циркония от температуры показана на рис. 20. Изотермы энтальпии и теплоемкости представлены на рис. 21.

По методике, изложенной в п. 3.3, рассчитаны доверительные границы (с доверительной вероятностью 0,95) значений энтальпии, получаемых с помощью уравнений (4.46) ... (4.48) и значений теплоемкости, получаемых с помощью уравнений (4.51) ... (4.53).

Отметим, что в обработку по определению доверительных границ значений энтальпии и теплоемкости не включены экспериментальные данные по энтальпии карбидов $ZrC_{0,76}$ и $ZrC_{0,69}$ в интервале температур 2300 ... 2500 К, где наблюдалось отмеченное выше аномальное изменение энтальпии с изменением температуры. Доверительные границы значений энтальпии и теплоемкости представлены в табл. 22.

Определение абсолютной энтропии карбидов циркония при 1200 К проведено по методике, описанной в п. 3.6, с использованием значений S°_{1200} (ZrC) и C_{p1200} (ZrC) из работы [94], обобщающей большое число исследований, и аналогичных данных для металлического циркония из [126]. В результате получено уравнение

$$S^\circ_{1200} = C_{p1200} \cdot 0,9150 + 57,17. \qquad (4.54)$$

Подставляя в это уравнение значения C_{p1200} из выражений (4.51) ... (4.53), получили следующие значения S°_{1200}: 100,50; 97,67; 96,87 Дж/(моль·К) для карбидов $ZrC_{0,99}$; $ZrC_{0,76}$ и $ZrC_{0,69}$ соответственно. С использованием этих значений получены следующие уравнения температурной зависимости энтропии карбидов, Дж/(моль·К):

$$ZrC_{0,99}:\ S^\circ_T = 70,62 \lg T + 13,916 \cdot 10^{-3} T - 133,61; \qquad (4.55)$$

Таблица 22. Доверительные границы значений теплоемкости, Дж/(моль·К), и энтальпии, Дж/моль, карбидов циркония

T, К	$ZrC_{0,99}$		$ZrC_{0,76}$		$ZrC_{0,69}$	
	δC_p	$\delta(H^\circ_T - H^\circ_{298})$	δC_p	$\delta(H^\circ_T - H^\circ_{298})$	δC_p	$\delta(H^\circ_T - H^\circ_{298})$
1300	3,73	1308,8	2,29	533,8	4,82	1247,7
1400	3,17	992,8	1,77	353,2	3,84	852,1
1500	2,61	742,2	1,27	236,2	2,89	574,1
1600	2,08	559,5	0,84	180,4	2,00	417,6
1700	1,59	441,1	0,64	167,1	1,33	361,3
1800	1,19	386,5	0,85	181,7	1,26	361,3
1900	1,00	368,6	1,29	239,6	1,87	411,4
2000	1,12	379,5	1,79	359,1	2,74	551,5
2100	1,49	426,1	2,31	542,0	3,69	809,4
2200	1,96	526,6	2,85	785,2	4,66	1185,3
2300	2,49	693,1				
2400	3,03	927,8				
2500	3,59	1228,5				

$$ZrC_{0,76}:\ S^\circ_T = 74,79 \lg T + 9,824 \cdot 10^{-3} T - 144,38; \qquad (4.56)$$

$$ZrC_{0,69}:\ S^\circ_T = 77,63 \lg T + 8,067 \cdot 10^{-3} T - 151,82. \qquad (4.57)$$

Уравнения (4.56) и (4.57) пригодны для определения энтропии в интервале 1200...2200 К, где еще не наблюдалось аномальное изменение энтальпии и теплоемкости карбидов $ZrC_{0,76}$ и $ZrC_{0,69}$ с изменением температуры.

По известному термодинамическому соотношению получены уравнения температурной зависимости приведенного потенциала Гиббса, Дж/(моль·К):

$$ZrC_{0,99}:\ \Phi'_T = 70,62 \lg T + 6,958 \cdot 10^{-3} T + 3242 T^{-1} - 164,27; \qquad (4.58)$$

$$ZrC_{0,76}:\ \Phi'_T = 74,79 \lg T + 4,912 \cdot 10^{-3} T + 6673 T^{-1} - 176,86; \qquad (4.59)$$

$$ZrC_{0,69}:\ \Phi'_T = 77,63 \lg T + 4,033 \cdot 10^{-3} T + 8498 T^{-1} - 185,33. \qquad (4.60)$$

Уравнения (4.59) и (4.60) по отмеченной выше причине могут быть использованы для вычисления Φ'_T в интервале 1200...2200 К.

Из рис. 21 видно, что энтальпия и теплоемкость в системе ZrC_{1-x} являются линейной функцией параметра состава x. Учитывая это обстоятельство, первоначально в работе [76] получены следующие уравнения энтальпии, Дж/моль, и теплоемкости, Дж/(моль·К) ZrC_{1-x}:

$$H^\circ_T - H^\circ_{298} = (1 - 0,427x)(30,765T + 7,054 \cdot 10^{-3} T^2 - 3230); \qquad (4.61)$$

$$C_p = (1 - 0{,}427x)(30{,}765 + 14{,}108 \cdot 10^{-3}T). \qquad (4.62)$$

Уравнения получены по методике, изложенной в п. 3.2. Они достаточно хорошо описывают энтальпию системы ZrC_{1-x} и гораздо хуже ее теплоемкость.

В более поздней работе [151] при аппроксимации температурно-концентрационной зависимости для карбидов ZrC_{1-x}, как и для карбидов TiC_{1-x}, использован полином (3.29). При нахождении коэффициентов этого полинома методом наименьших квадратов на ЭВМ ЕС-1020 в обработку не были включены экспериментальные данные по $ZrC_{0,76}$ и $ZrC_{0,69}$ в интервале 2300 ... 2500 К, где отмечалось аномальное изменение энтальпии с изменением температуры. В результате получено следующее уравнение температурно-концентрационной зависимости энтальпии системы ZrC_{1-x}, Дж/моль [151]:

$$H^{\circ}_{T} - H^{\circ}_{298} = 12713x - 24{,}488xT + 34{,}077T + $$
$$+ 6{,}114 \cdot 10^{-3}T^2 - 6198. \qquad (4.63)$$

Оно описывает экспериментальные данные со средним квадратическим отклонением 453 Дж/моль.

Рассчитанные по методике, описанной в п. 3.4, доверительные границы δ коэффициентов уравнения (4.63) (доверительный интервал 0,95) приведены ниже:

Коэффициент.	−6198	12713	24,488	30,077	$6{,}114 \cdot 10^{-3}$
δ	660	832	4,57	7,01	$1{,}82 \cdot 10^{-3}$

Как видно из этих данных, все коэффициенты температурно-концентрационной зависимости энтальпии являются статистически значимыми. Это указывает на статистическую адекватность полинома (4.63).

В табл. 23 приведены экспериментальные значения энтальпии карбидов в системе ZrC_{1-x}, значения, вычисленные по уравнению (4.63) при тех же температурах, и относительное отклонение вычисленных значений от экспериментальных. Из этих данных видно, что в подавляющем большинстве случаев ошибка аппроксимации меньше ошибки эксперимента, которая составляет 1,1 %. Это согласно [75] свидетельствует о надежности аппроксимации полиномом (4.63) данной выборки экспериментальных данных.

Дифференцируя уравнение (4.63) по температуре, для температурно-концентрационной зависимости теплоемкости системы ZrC_{1-x} имеем, Дж/(моль · К):

$$C_p = 34{,}077 + 12{,}288 \cdot 10^{-3}T - 24{,}483x. \qquad (4.64)$$

В табл. 24 приведено сравнение величин теплоемкости, вычисленных по уравнениям для отдельных составов с рассчитанными по температурно-концентрационной зависимости (4.64). Если сравнить дан-

Таблица 23. Экспериментальные $\Delta H_э$ и вычисленные $\Delta H_в$ по уравнению (4.67) значения энтальпии карбидов циркония при различных температурах, кДж/моль

$ZrC_{0,69}$ ($x = 0{,}31$)				$ZrC_{0,76}$ ($x = 0{,}24$)				$ZrC_{0,99}$ ($x = 0{,}01$)			
T, К	$\Delta H_э$	$\Delta H_в$	Δ, %	T, К	$\Delta H_э$	$\Delta H_в$	Δ, %	T, К	$\Delta H_э$	$\Delta H_в$	Δ, %
1311	42,680	42,974	+0,7	1291	43,640	43,449	−0,4	1307	48,990	48,592	−0,8
1407	46,690	47,112	+0,9	1399	48,070	48,271	+0,4	1408	53,470	53,686	+0,4
1497	51,630	51,093	−1,0	1498	53,050	52,817	−0,4	1523	59,870	59,638	−0,4
1615	55,770	56,464	+1,2	1596	57,820	57,434	−0,7	1643	64,890	66,020	+1,7
1701	60,460	60,485	±0,0	1697	62,470	62,316	−0,2	1728	70,460	70,648	+0,3
1901	70,540	70,187	−0,5	1801	67,610	67,473	−0,2	1788	74,220	73,968	−0,3
2011	75,350	75,732	+0,5	1896	72,550	72,299	−0,3	1913	81,590	81,025	−0,7
2098	80,420	80,222	−0,2	1998	78,160	77,603	−0,7	2011	87,070	86,692	−0,4
2203	85,100	85,764	+0,8	2105	83,510	83,306	−0,2	2083	91,000	90,930	−0,1
–	–	–	–	2209	88,870	88,981	+0,1	2203	96,940	98,134	+1,2
–	–	–	–	–	–	–	–	2328	105,390	105,826	+0,4
–	–	–	–	–	–	–	–	2413	111,540	111,117	−0,3
–	–	–	–	–	–	–	–	2503	117,360	116,916	−0,4

Таблица 24. Сравнение значений C'_p, полученных с помощью уравнений (4.55) ... (4.57), с C''_p, рассчитанными по уравнению (4.68), Дж/(моль · К)

T, К	$ZrC_{0,69}$			$ZrC_{0,76}$			$ZrC_{0,99}$		
	C'_p	C''_p	Δ	C'_p	C''_p	Δ	C'_p	C''_p	Δ
1300	44,20	42,09	– 2,11	45,25	43,80	– 1,45	48,76	49,44	+ 0,68
1400	45,00	43,29	– 1,71	46,23	45,00	– 1,23	50,15	50,64	+ 0,49
1500	45,81	44,19	– 1,32	47,21	46,20	– 1,01	51,54	51,84	+ 0,30
1600	46,62	45,69	– 0,93	48,19	47,40	– 0,79	52,93	53,04	+ 0,11
1700	47,42	46,89	– 0,53	49,18	48,60	– 0,58	54,32	54,24	– 0,08
1800	48,23	48,03	– 0,14	50,16	49,80	– 0,36	55,71	55,44	– 0,26
1900	49,04	49,29	+ 0,25	51,14	51,00	– 0,14	57,10	56,64	– 0,46
2000	49,84	50,49	+ 0,65	52,12	52,20	+ 0,08	58,50	57,84	– 0,66
2100	50,65	51,69	+ 1,04	53,11	53,40	+ 0,29	59,89	59,04	– 0,85
2200	51,46	52,89	+ 1,43	54,09	54,60	+ 0,51	61,28	60,24	– 1,04
2300	–	–	–	–	–	–	62,67	61,44	– 1,23
2400	–	–	–	–	–	–	64,06	62,64	– 1,42
2500	–	–	–	–	–	–	65,45	63,84	– 1,61

ные табл. 24 и 22, то видно, что во всем температурном интервале для всех составов карбида циркония различие теплоемкостей, полученных по уравнениям для отдельных составов и по полиному температурно-концентрационной зависимости, не выходит за пределы доверительных границ теплоемкости. Это свидетельствует о надежности описания полиномом (4.64) теплоемкости системы ZrC_{1-x}.

Температурный интервал надежного использования этих уравнений из-за отмеченной выше аномалии энтальпии и теплоемкости следует принять 1200 . . . 2200 К, а для составов, богатых углеродом (при $0 \leqslant x \leqslant 0{,}05$ в формуле ZrC_{1-x}), интервал расширяется до 2500 К.

Подставляя в уравнение (4.64) T = 1200 К, а затем подставляя полученный при этом результат в выражение (4.54), для зависимости абсолютной энтропии от параметра x в формуле ZrC_{1-x} при 1200 К имеем, Дж/(моль · К):

$$S^{\circ}_{1200} = 101{,}78 - 22{,}41x. \quad (4.65)$$

Используя это уравнение и зависимость (4.64), для температурно-концентрационной зависимости энтропии системы ZrC_{1-x} при высоких температурах получим, Дж/(моль · К):

$$S^{\circ}_T = 74{,}48 \lg T + 12{,}228 \cdot 10^{-3} T + 151{,}21x - 55{,}40x \lg T - 154{,}50. \quad (4.66)$$

Для температурно-концентрационной зависимости приведенной энергии Гиббса, исходя из последнего уравнения и зависимости (4.63) по известному термодинамическому соотношению получим, Дж/(моль · К):

$$\Phi'_T = 74{,}48 \lg T + 6{,}114 \cdot 10^{-3} T + 175{,}70x - 55{,}40x \lg T + 6198 T^{-1} - 12713 x T^{-1} - 188{,}58. \quad (4.67)$$

Уравнения (4.66) и (4.67) пригодны для определения энтропии и приведенной энергии Гиббса карбидов циркония любого состава в пределах области гомогенности в интервале 1200 . . . 2200 К.

Наличие концентрационной зависимости стандартной энтальпии образования системы ZrC_{1-x} (4.45) позволило рассчитать [151] температурную зависимость изобарного потенциала образования карбидов циркония любого состава исходя из реакции

$$Zr + (1-x)C = ZrC_{1-x}. \quad (4.68)$$

При этом использованы соотношения типа (4.34) и (4.35) и величины Φ'_T (C) из [132] и Φ'_T (Zr) из [126].

Используя полученные здесь соотношения, по программе 7 приложения на ЭВМ ЕС-1020 получены таблицы термодинамических свойств карбидов циркония в области гомогенности и изобарного потенциала реакции (4.68) с шагом по температуре 100 К и по параметру x = 0,05 в интервале 1200 . . . 2500 К (табл. II приложения).

Таблица 25. Коэффициенты уравнений температурной зависимости энергии Гиббса образования (Дж/моль) карбидов циркония в области гомогенности

x в формуле ZrC_{1-x}	$-A$	B	Δ_{max}, %
0,00	216893	27,57	0,92
0,05	209232	27,08	0,95
0,10	201773	26,60	0,99
0,15	194215	26,12	1,03
0,20	186657	25,64	1,19
0,25	179098	25,16	1,13
0,30	171541	24,68	1,19
0,35	163566	23,85	1,08
0,40	156425	23,71	1,31

Энергии Гиббса образования ΔG_T^0 для карбидов всех составов оказались практически линейными функциями температуры. Это позволило представить температурную зависимость этой величины уравнением (4.36). В табл. 25 приведены коэффициенты уравнения (4.36) для кербидов циркония различного состава в пределах области гомогенности.

Следует отметить, что ошибка приведенных в приложении значений $H_T^0 - H_{298}^0$, S_T^0 и Φ_T' для карбидов циркония оценивается величиной 1,5...2 %, а ошибка значений C_p — величиной 2,5...3 % (примерно в этих пределах наши данные по карбиду состава $ZrC_{1,0}$ согласуются с результатами других авторов [7]). Что касается величин ΔG_T^0 для $ZrC_{1,0}$, то их точность определяется в основном точностью величин ΔH_{f298}^0. Результаты наших расчетов для стехиометрического карбида циркония до температуры 1500 К усредняют данные [125] и [150], а при более высоких температурах наши значения ниже данных [125, 150] на 2...7 % и на 12 % при 2500 К. Следует подчеркнуть, что, по данным резличных авторов, значения ΔG_T^0 для одного и того же карбида могут отличаться на 30 %. Это еще раз свидетельствует о необходимости расчетов этой величины, основанных на использовании наиболее надежных современных данных.

Отметим, что если значения энтальпии карбида, близкого по составу к $ZrC_{1,0}$, приведенные во всех справочных изданиях и оригинальных работах, согласуются между собой в пределах 1 %, то значения теплоемкости, опубликованные в работах [61, 64, 136, 138, 139] и справочных изданиях [9...11], различаются на 20 % и более.

Для получения наиболее надежных значений теплоемкости карбида циркония в широком интервале температур авторами [94] по методике, описанной ранее, с использованием низкотемпературных данных [135] найдено уравнение, Дж/(моль · К):

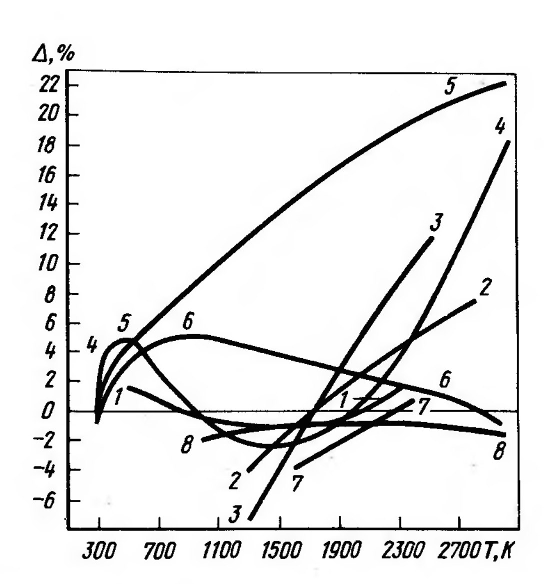


Рис. 22. Отклонение значений теплоемкости карбида циркония, полученных разными авторами, от рассчитанных по уравнению (4.69):
1 – [136]; 2 – [61]; 3 – [64]; 4 – [9]; 5 – [11]; 6 – [90]; 7 – [139]; 8 – [138]

$$C_p = E(750/T) + D(435/T) + 0{,}42 \cdot 10^{-3}T + 6{,}276 \cdot 10^{-5}T^{3/2}, \quad (4.69)$$

Значение коэффициента $\gamma = 0{,}42 \cdot 10^{-3}$ Дж/(К^2 · моль) определено с использованием результатов той же работы [135] путем построения зависимости $C_p/T = f(T^2)$, которая оказалась линейной при 5...20 К. Следует отметить, что в более поздних работах Л.Тот [10] дает значение $\gamma = 0{,}75 \cdot 10^{-3}$ Дж/(К^2 · моль). Однако представляет интерес получить уравнение, используя результаты одной работы [135]. Это различие в величинах γ вносит различие в уровень теплоемкости, равное 0,25 % при 298 К и 1,6 % при 3000 К.

Коэффициент α (коэффициент при $T^{3/2}$) определяли путем сопоставления экспериментальных данных [135] в интервале 250...350 К с рассчитанными по трем первым членам уравнения (4.69).

Это уравнение описывает экспериментальные данные [135] в интервале 100...350 К с погрешностью порядка 1,5 %. Ниже 100 К ошибка значительно больше. Поэтому уравнение (4.69) можно рекомендовать для расчета теплоемкости карбида циркония в интервале 100...3000 К.

На рис. 22, где представлено отклонение опытных и справочных данных при высоких температурах от рассчитанных по уравнению (4.69), видно, что расчетная кривая удовлетворительно усредняет результаты экспериментальных работ. Наиболее надежные данные по теплоемкости получены П.Б.Кантором и Е.Н.Фомичевым [136]. Справочные данные

Таблица 26. Термодинамические свойства карбида циркония

T, К	C_p, Дж/(моль·К)	$H^\circ_T - H^\circ_0$, Дж/моль	S°_T, Дж/(моль·К)	Φ°_T, Дж/(моль·К)
1	2	3	4	5
0	0	0	–	–
10	0,017	0,050	0,008	0
20	0,117	0,615	0,042	0,013
30	0,490	3,297	0,146	0,038
40	1,385	12,15	0,393	0,092
50	2,837	32,85	0,849	0,192
60	4,699	70,29	1,527	0,356
70	6,732	127,4	2,406	0,586
80	8,795	205,0	3,439	0,874
90	10,82	303,2	3,590	1,222
100	12,22	421,3	5,832	1,623
120	15,98	703,3	8,835	2,527
140	19,60	1059	11,11	3,548
150	21,38	1264	12,53	4,100
160	22,98	1486	13,96	4,669
180	26,13	1977	16,84	5,862
200	28,83	2525	19,74	7,113
220	31,23	3126	22,60	8,389
240	33,31	3772	25,41	9,694
250	34,30	4110	26,79	10,35
260	35,16	4456	28,15	11,01
280	36,77	5176	30,82	12,33
298	38,07	5841	33,15	13,54
300	38,19	5920	35,73	16,00
400	42,96	9979	47,45	22,49
500	45,69	14410	57,36	28,55
600	47,36	19070	65,90	34,11
700	48,66	23870	73,30	39,22
800	45,54	28770	79,87	43,93
900	50,29	33770	85,77	48,24
1000	50,92	38830	91,09	53,09
1100	51,50	43950	95,98	56,02
1200	52,05	49130	100,50	59,58
1300	52,55	54360	104,68	62,89
1400	53,05	59639	108,62	66,02
1500	53,56	64970	112,30	68,99
1600	54,02	70350	115,77	71,80
1700	54,52	75770	119,03	74,48
1800	55,02	81240	122,17	77,03
1900	55,48	86770	125,14	79,50
2000	55,98	93340	121,61	81,42
2100	56,48	97960	130,33	83,68
2200	56,97	103640	132,97	85,86
2300	57,49	109360	135,52	87,99
2400	58,03	115140	137,99	90,04
2500	58,53	120990	140,37	92,01

Продолжение табл. 26

1	2	3	4	5
2600	59,08	126850	142,67	93,89
2700	59,62	132783	144,93	95,73
2800	60,17	138770	147,11	97,53
2900	60,71	144820	149,20	99,29
3000	61,30	150920	151,29	100,96

Шикка [11] слишком завышены. Это же относится к справочным данным Стормса [9] в области высоких температур.

На основе вычисленных значений теплоемкости карбида циркония рассчитаны его основные термодинамические функции (табл. 26). Значения термодинамических функций в интервале 0...90 К заимствованы из [135]. Приведенные в таблице величины характеризуются ошибкой порядка 2 %, оцененной путем сопоставления расчетных величин теплоемкости с экспериментальными при низких температурах.

4.3. КАРБИД ГАФНИЯ

Температурную зависимость энтальпии карбида гафния $HfC_{0,9}$ в интервале 1300...2800 К исследовал Левинсон [60]. Исследование выполнено методом смешения. Карбид содержал, % (по массе): 93,86 Hf, 6,22 C, незначительные количества $C_{своб}$, Fe, Zr и имел период кристаллической решетки 0,46384 ± 0,0003 нм.

Уравнения энтальпии, Дж/моль, и теплоемкости, Дж/(моль · К), имеют вид [60]

$$H^\circ_T - H^\circ_{310} = 42{,}120 + 2{,}636 \cdot 10^{-3} T^2 - 16548; \quad (4.70)$$

$$C_p = 42{,}120 + 5{,}272 \cdot 10^{-3} T. \quad (4.71)$$

Исследована температурная зависимость энтальпии карбида гафния $HfC_{0,99}$ состава, % (по массе): 93,3 Hf; 6,3 $C_{общ}$; 0,1 $C_{своб}$ [136]. В этой работе дано уравнение энтальпии:

$$H^\circ_T - H^\circ_{298} = 26{,}987 T + 7{,}791 \cdot 10^{-3} T^2 + 967{,}8. \quad (4.72)$$

Стандартная теплота образования карбидов гафния была предметом исследования авторов [153 ... 157]. Согласно [153] стандартные теплоты образования карбидов гафния составляют, Дж/моль: для $HfC_{0,70}$ $-169{,}870 \pm 12{,}134$; $HfC_{0,80}$ $-204{,}179 \pm 5{,}439$; $HfC_{0,90}$ $-209{,}618 \pm 4{,}184$; $HfC_{0,94}$ $-209{,}200 \pm 5{,}439$; $HfC_{1,0}$ $-208{,}363 \pm 7{,}531$.

Построив на основе уравнения (3.25) изотерму относительных величин стандартных энтропий образования, придав ей вид нелинейной функции состава (3.27) и решив эту изотерму методом средних, получим

$$\Delta H^{\circ}_{f\,298} = -208{,}4 - 69{,}36x + 662{,}85x^2, \qquad (4.73)$$

где x — переменная в формуле HfC_{1-x}.

Методом смещения на установке, описанной в п. 2.2, исследована температурная зависимость энтальпии карбидов гафния трех составов в области гомогенности в интервале 1300 . . . 2500 К [7, 66]. Образцы получены синтезом из металлического гафния (чистота 99,4 %) и ламповой сажи. Синтез осуществляли в высокотемпературной вакуумной печи с графитовым нагревателем в графитовом стакане в течение 1 ч при 2300 . . . 2400 К в вакууме не хуже $1{,}33 \cdot 10^{-3}$ Па. Образцы прессовали в цилиндрической пресс-форме и спекали при 2570 К в вакууме $1{,}33 \cdot 10^{-3}$ Па. Масса образцов составляла 4 . . . 5 г, пористость 20 %. Рентгеновским анализом установлена однофазность исследуемых препаратов (фаза типа NaCl). Результаты химического анализа и определения периода кристаллической решетки приведены в табл. 27.

Результаты измерений энтальпии карбидов гафния представлены в табл. 28.

Ошибка измерения энтальпии составляла 1,5 %. Путем обработ-

Таблица 27. Результаты химического, % (по массе), и рентгеновского анализов образцов карбидов гафния

Карбид	Hf	$C_{общ}$	$C_{своб}$	a, нм
$HfC_{0,71}$	95,4	4,6	Не обн.	0,4627
$HfC_{0,85}$	94,6	5,4	"	0,4637
$HfC_{0,99}$	93,3	6,3	0,1	0,4642

Таблица 28. Экспериментальные значения энтальпии карбидов гафния, кДж/моль

$HfC_{0,71}$		$HfC_{0,85}$		$HfC_{0,99}$	
T, К	$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298}$	T, К	$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298}$	T, К	$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298}$
1370	42,890	1313	44,936	1305	49,450
1480	47,990	1400	48,410	1505	60,710
1595	55,150	1511	54,930	1725	70,710
1785	64,480	1615	59,290	1851	77,910
1933	71,970	1708	64,600	1900	80,670
1958	71,590	1806	69,300	2005	85,900
2033	77,860	1900	75,400	2050	89,910
2150	83,760	2000	80,730	2125	93,510
2278	90,830	2203	91,340	2148	93,890
2348	96,650	2290	96,780	2277	103,720
2470	101,340	2405	103,260	2500	116,650

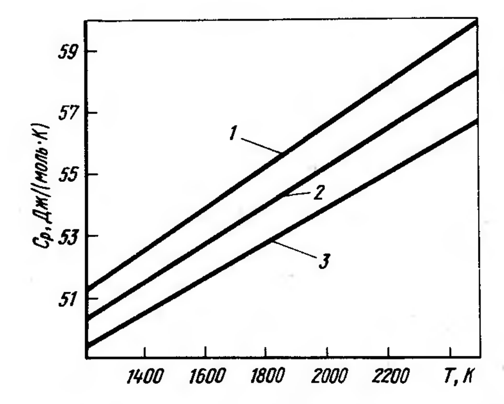


Рис. 23. Температурная зависимость теплоемкости карбидов гафния от температуры:

1 — $HfC_{0,99}$; 2 — $HfC_{0,85}$; 3 — $HfC_{0,81}$

ки экспериментальных данных табл. 28 методом наименьших квадратов на ЭВМ получены следующие уравнения энтальпии карбидов гафния, Дж/моль:

$$HfC_{0,71}:\ H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298} = 42{,}744T + 2{,}766 \cdot 10^{-3}T^2 - 20895; \qquad (4.74)$$

$$HfC_{0,85}:\ H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298} = 42{,}957T + 3{,}038 \cdot 10^{-3}T^2 - 17606; \qquad (4.75)$$

$$HfC_{0,99}:\ H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298} = 43{,}187T + 3{,}335 \cdot 10^{-3}T^2 - 13301. \qquad (4.76)$$

Полученные авторами [7, 66] уравнения теплоемкости карбидов гафния имеют вид, Дж/(моль · К):

$$HfC_{0,71}:\ C_p = 42{,}74 + 5{,}532 \cdot 10^{-3}T; \qquad (4.77)$$

$$HfC_{0,85}:\ C_p = 42{,}96 + 6{,}076 \cdot 10^{-3}T; \qquad (4.78)$$

$$HfC_{0,99}:\ C_p = 43{,}19 + 6{,}670 \cdot 10^{-3}T. \qquad (4.79)$$

Следует отметить, что автором настоящей работы не было обнаружено аномального изменения энтальпии нестехиометрических карбидов, что объясняется, по-видимому, более высокой тугоплавкостью карбидов гафния [158].

На рис. 23 показана зависимость теплоемкости карбидов гафния от температуры.

Доверительные границы значений энтальпии и теплоемкости, получаемых с помощью уравнений (4.74) . . . (4.79), которые рассчитаны по методике, изложенной в п. 3.3 с доверительной вероятностью 0,95, представлены в табл. 29.

Абсолютную энтропию карбидов гафния определяли по описанной в п. 3.6 методике на основе $C_{p\,1200}$ (HfC) из уравнения (4.79) и

Таблица 29. Доверительные границы значений теплоемкости, Дж/(моль · К), и энтальпии, Дж/моль, полученных с помощью уравнений (4.74) ... (4.79)

T, К	$HfC_{0,99}$		$HfC_{0,85}$		$HfC_{0,71}$	
	δC_p	$\delta(H^\circ_T - H^\circ_{298})$	δC_p	$\delta(H^\circ_T - H^\circ_{298})$	δC_p	$\delta(H^\circ_T - H^\circ_{298})$
1300	4,36	1639,8	3,99	1268,2	3,72	1268,7
1400	3,73	1281,4	3,33	932,7	3,15	950,5
1500	3,13	995,8	2,69	675,0	2,59	698,5
1600	2,56	783,2	2,08	499,1	2,04	515,5
1700	2,05	640,3	1,53	403,4	1,54	401,7
1800	1,68	558,1	1,14	370,4	1,13	347,3
1900	1,55	525,5	1,09	375,7	0,95	332,8
2000	1,67	538,2	1,43	414,5	1,11	347,4
2100	2,06	604,5	1,96	504,7	1,51	400,7
2200	2,54	737,4	2,56	665,9	2,02	511,9
2300	3,11	945,5	3,20	905,5	2,56	691,7
2400	3,71	1229,8	3,86	1222,6	3,12	940,3
2500	4,34	1568,3	4,56	1614,5	3,70	1255,2

S°_{1200} (HfC) из работы [95] и аналогичных данных для металлического гафния из [126].

В результате получено соотношение между теплоемкостью и энтропией системы HfC_{1-x} при 1200 К:

$$S^\circ_{1200} = C_{p1200} \cdot 1{,}1733 + 44{,}54. \qquad (4.80)$$

Подставив в это уравнение значения C_{p1200} из выражений (4.77) ... (4.79), получили следующие значения S°_{1200}: 104,60; 103,50 и 102,48 Дж/(моль · К) для карбидов $HfC_{0,99}$; $HfC_{0,85}$ и $HfC_{0,71}$ соответственно. С использованием этих значений получены следующие уравнения температурной зависимости энтропии карбидов, Дж/(моль · К):

$$HfC_{0,99}:\ S^\circ_T = 99{,}47 \lg T + 6{,}670 \cdot 10^{-3} T - 209{,}62; \qquad (4.81)$$

$$HfC_{0,85}:\ S^\circ_T = 98{,}94 \lg T + 6{,}076 \cdot 10^{-3} T - 208{,}38; \qquad (4.82)$$

$$HfC_{0,71}:\ S^\circ_T = 98{,}43 \lg T + 5{,}532 \cdot 10^{-3} T - 207{,}19. \qquad (4.83)$$

На основе известного термодинамического соотношения получены уравнения температурной зависимости приведенного потенциала Гиббса Дж/(моль · К):

$$HfC_{0,99}:\ \Phi'_T = 99{,}47 \lg T + 3{,}335 \cdot 10^{-3} T + 13301 T^{-1} - 252{,}81; \qquad (4.84)$$

$$HfC_{0,85}:\ \Phi'_T = 98{,}94 \lg T + 3{,}038 \cdot 10^{-3} T - 17606 T^{-1} - 251{,}34; \qquad (4.85)$$

$$HfC_{0,71}:\ \Phi'_T = 98{,}43 \lg T + 2{,}766 \cdot 10^{-3} T + 20895 T^{-1} - 249{,}93. \qquad (4.86)$$

Полученные здесь уравнения энтальпии, теплоемкости, энтропии и приведенного потенциала Гиббса могут быть использованы для расчета соответствующих термодинамических функций карбидов исследованных составов в интервале 1200 ... 2500 К.

Из рис. 24 видно, что энтальпия и теплоемкость системы HfC_{1-x} является линейной функцией параметра состава x. Поэтому в работе [159] для аппроксимации температурно-концентрационной зависимости энтальпии, как и в предыдущих случаях, использован полином типа (3.29). Для получения этого полинома экспериментальные данные табл. 29 обработаны методом наименьших квадратов на ЭВМ ЕС-1020. В результате получено следующее уравнение температурно-концентрационной зависимости энтальпии системы HfC_{1-x}, Дж/моль:

$$H^\circ_T - H^\circ_{298} = 38{,}957T + 4{,}571 \cdot 10^{-3} T^2 - 15724x - 11{,}716xT - 9600. \qquad (4.87)$$

Путем дифференцирования этого уравнения по температуре получена температурно-концентрационная зависимость теплоемкости системы HfC_{1-x}, Дж/(моль · К):

$$C_p = 38{,}957 + 9{,}142 \cdot 10^{-3} T - 11{,}716x. \qquad (4.88)$$

Среднее квадратическое отклонение вычисленных по уравнению (4.87) значений энтальпии от экспериментальных составляет 578 Дж/моль.

Рассчитанные по методике, описанной в п. 3.4, доверительные границы δ (доверительный интервал 0,95) коэффициентов уравнения (4.87) приведены ниже:

Коэффициент.	−9600	−15724	−11,716	38,96	$4{,}521 \cdot 10^{-3}$
δ	713	1268	0,64	7,48	$1{,}96 \cdot 10^{-3}$

Как видно из этих данных, все коэффициенты температурно-кон-

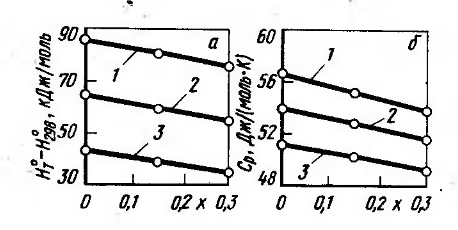


Рис. 24. Изотермы энтальпии (а) и теплоемкости (б) системы HfC_{1-x}:
1 — T = 2000 К; 2 — 1600; 3 — 1200 К

Таблица 30. Экспериментальные $\Delta H_э$ и вычисленные $\Delta H_в$ по уравнению (4.87) значения энтальпии карбидов гафния при различных температурах, кДж/моль

$HfC_{0,99}$ ($x = 0,1$)				$HfC_{0,85}$ ($x = 0,15$)				$HfC_{0,71}$ ($x = 0,29$)			
T, К	$\Delta H_э$	$\Delta H_в$	Δ, %	T, К	$\Delta H_э$	$\Delta H_в$	Δ, %	T, К	$\Delta H_э$	$\Delta H_в$	Δ, %
1350	49,455	48,713	− 1,5	1313	44,936	44,765	− 0,4	1370	42,886	43,136	+ 0,6
1725	70,710	70,843	+ 0,2	1400	48,409	49,080	+ 1,4	1480	47,990	48,480	+ 1,0
1851	77,906	77,797	− 0,1	1511	54,932	54,686	− 0,4	1595	55,145	54,186	− 1,7
1900	80,668	80,540	− 0,2	1615	59,287	60,041	+ 1,3	1785	64,475	63,878	− 0,9
2005	85,898	86,492	+ 0,7	1708	64,601	64,913	+ 0,5	1933	71,969	71,656	− 0,4
2050	89,914	89,074	− 0,9	1806	69,304	70,132	+ 1,2	1958	72,592	72,989	+ 0,5
2125	93,512	93,419	− 0,1	1900	75,396	75,222	− 0,2	2033	77,864	77,025	− 1,1
2148	93,889	94,762	+ 0,9	2000	80,726	80,725	± 0,0	2150	83,764	83,422	− 0,4
2277	103,721	102,380	− 1,3	2203	91,337	92,176	+ 0,9	2278	90,835	90,565	− 0,3
2507	116,650	116,343	− 0,3	2290	96,776	97,199	+ 0,4	2470	101,336	101,559	+ 0,2
−	−	−	−	2405	103,261	103,945	+ 0,7	−	−	−	−

Таблица 31. Сравнение значений C_p', полученных на основе выражений (4.81) ... (4.83), с C_p'', рассчитанными по уравнению (4.92), Дж/(моль · К)

T, К	$HfC_{0,99}$ ($x = 0,01$)			$HfC_{0,85}$ ($x = 0,15$)			$HfC_{0,71}$ ($x = 0,29$)		
	C_p'	C_p''	Δ	C_p'	C_p''	Δ	C_p'	C_p''	Δ
1300	51,86	50,72	− 1,14	50,86	49,08	− 1,78	49,93	47,44	− 2,49
1400	52,53	51,64	− 0,84	51,47	50,00	− 1,47	50,48	48,36	− 2,12
1500	53,19	52,55	− 0,64	52,07	50,91	− 1,16	51,04	49,27	− 1,77
1600	53,86	53,47	− 0,39	52,68	51,83	− 0,85	51,59	50,19	− 1,40
1700	54,53	54,38	− 0,15	53,29	52,74	− 0,55	52,14	51,10	− 1,04
1800	55,20	55,30	+ 0,10	53,90	53,66	− 0,24	52,70	52,02	− 0,68
1900	55,86	56,21	+ 0,35	54,50	54,57	+ 0,07	53,25	52,93	− 0,32
2000	56,53	57,12	+ 0,59	55,11	55,48	+ 0,37	53,80	53,84	+ 0,04
2100	57,20	58,04	+ 0,84	55,72	56,40	+ 0,68	54,36	54,76	+ 0,40
2200	57,86	58,95	+ 1,09	56,33	57,31	+ 0,98	54,91	55,67	+ 0,76
2300	58,53	59,87	+ 1,34	56,93	58,23	+ 1,30	55,46	56,39	+ 1,13
2400	59,20	60,78	+ 1,58	57,54	59,14	+ 1,60	56,02	57,50	+ 1,48
2500	59,87	61,70	+ 1,63	58,15	60,06	+ 1,91	56,57	58,42	+ 1,85

центрационной зависимости энтальпии являются статистически значимыми.

В табл. 30 приведены экспериментальные значения энтальпии карбидов в системе HfC_{1-x}, значения вычисленные по уравнению (4.87) при тех же температурах, и относительное отклонение вычисленных значений от экспериментальных. Из этих данных видно, что только в одном случае ($x = 0{,}29$; $T = 1595$ К) ошибка аппроксимации (1,7 %) превышает ошибку эксперимента (1,5 %). В основном же относительное отклонение вычисленных значений энтальпии от экспериментальных не превышает 1 %.

В табл. 31 приведены величины теплоемкости, вычисленные по уравнениям для отдельных составов и рассчитанные по температурно-концентрационной зависимости (4.88).

Если сравнить данные табл. 29 и 31, видно, что во всем температурном интервале для всех составов карбида гафния различие теплоемкостей, полученных по уравнениям для отдельных составов и по полиному температурно-концентрационной зависимости, не выходит за пределы доверительных границ теплоемкости. Это подтверждает недежность описания полиномом (4.88) теплоемкости системы HfC_{1-x}.

Уравнения (4.87) и (4.88) могут быть использованы для расчета энтальпии и теплоемкости карбидов любого состава в пределах области гомогенности системы HfC_{1-x} в температурном интервале 1200...2500 К.

Данные табл. 31 показывают, однако, что в области низких температур рассчитанные по (4.88) значения теплоемкости для всех составов имеют отрицательные отклонения от рассчитанных по (4.77) ... (4.79), а в области высоких — положительные. Пытаясь устранить этот недостаток, нами была введена новая форма аппроксимирующего уравнения, в котором член Bx был заменен членом BxT^2 с тем, чтобы в уравнении теплоемкости появился член "связи" между x и T, имеющий вид $2BxT$.

В результате на основе экспериментальных данных табл. 29 методом наименьших квадратов на ЭВМ ЕС-1020 получен полином, Дж/моль:

$$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ} = 41{,}018T + 4{,}087 \cdot 10^{-3} T^2 + 3{,}689 \cdot 10^{-3} xT^2 - 27{,}134xT - 11744. \quad (4.89)$$

Тогда уравнение теплоемкости будет иметь вид, Дж/(моль · К):

$$C_p = 41{,}018 + 8{,}174 \cdot 10^{-3} T + 7{,}738 \cdot 10^{-3} xT - 27{,}134x. \quad (4.90)$$

Среднее квадратическое отклонение этого уравнения от экспериментальных данных больше, чем уравнения (4.87), и составляет 599,32 Дж/моль. Это свидетельствует о том, что последний полином с бо́льшими отклонениями описывает экспериментельные данные, чем полином (4.87). Кроме того, анализ отклонений значений теплоемкости, получаемых с помощью (4.90), от рассчитанных по (4.77) ... (4.79)

показал, что отмеченный выше недостаток не устранялся. Поэтому, чтобы не усложнять полином температурно-концентрационной зависимости, остановимся на выборе полинома (4.87). К тому же согласно значению доверительных границ коэффициент B для (4.89) не является статистически значимым ($3{,}689 \cdot 10^{-3} \pm 3{,}670 \cdot 10^{-3}$).

Подставляя в уравнение (4.88) $T = 1200$ К, а затем, подставляя полученный при этом результат в выражение (4.80), для зависимости абсолютной энтропии от параметра x в формуле HfC_{1-x} при 1200 К имеем, Дж/(моль · К):

$$S_{1200}^{\circ} = 103{,}12 - 13{,}746x. \quad (4.91)$$

Используя это уравнение и зависимость (4.88), можно получить выражение для температурно-концентрационной зависимости энтропии системы HfC_{1-x} в интервале 1200...2500 К, Дж/(моль · К):

$$S_T^{\circ} = 89{,}72 \lg T + 9{,}142 \cdot 10^{-3} T + 69{,}321x - 26{,}98x \lg T - 184{,}06. \quad (4.92)$$

Для того же температурного интервала полином температурно-концентрационной зависимости приведенного потенциала Гиббса имеет вид, Дж/(моль · К):

$$\Phi'_T = 89{,}72 \lg T + 4{,}571 \cdot 10^{-3} T + 81{,}037x + 9600T^{-1} + 15724xT^{-1} - 29{,}9x \lg T - 223{,}02. \quad (4.93)$$

Исходя из концентрационной зависимости стандартной теплоты образования (4.73) и приведенных здесь соотношений, в работе [151] с шагом по параметру $x = 0{,}05$ и температуре $T = 100$ К приведена температурная зависимость энергии Гиббса образования карбидов гафния по реакции

$$Hf + (1 - x)C = HfC_{1-x}. \quad (4.94)$$

При этом использованы соотношения типа (4.34) и (4.35) и величины Φ'_T (Hf) из [126] и Φ'_T (C) из [132].

По соотношениям (4.87), (4.88), (4.92), (4.93) и (4.73) с использованием ЭВМ ЕС-1020 получены таблицы термодинамических свойств карбидов гафния в области гомогенности и изобарного потенциала реакции (4.94) в интервале 1200...2500 К (табл. II приложения).

Энергии Гиббса образования всех карбидов гафния оказались практически линейными функциями температуры. Это позволило выразить их темпeретурную зависимость уравнением, Дж/моль:

$$\Delta G_T^{\circ} = A + BT. \quad (4.95)$$

В табл. 32 представлены коэффициенты уравнения (4.95) для карбидов различного состава. Там же представлено максимальное отклонение (Δ_{max}, %) табличных данных от рассчитанных по уравнению (4.95).

Таблица 32. Коэффициенты уравнений температурной зависимости энергии Гиббса (Дж/моль) образования карбидов гафния в области гомогенности

x в формуле HfC_{1-x}	$-A$	B	Δ_{max}, %
0,00	211205	11,68	0,64
0,05	213385	10,69	0,60
0,10	212254	9,694	0,56
0,15	207807	8,700	0,52
0,20	200061	7,711	0,50
0,25	188970	6,710	0,48
0,30	174579	5,715	0,43
0,35	156876	4,721	0,48

Следует отметить, что ошибка приведенных в приложении значений $H_T^\circ - H_{298}^\circ$, S_T°, Φ_T' для карбидов гафния оценивается величиной 1,5 . . . 2 %, а ошибка значений C_p — величиной 2,5 . . . 3 %.

Точность определения величин ΔG_T° для $HfC_{1,0}$ определяется в основном точностью определения ΔH_{f298}°.

Результаты наших расчетов для карбида предельного состава занимают промежуточное положение между данными [125] и [150] во всем температурном интервале.

Следует отметить, что если значения энтальпии карбида гафния, близкого по составу к стехиометрическому, приведенные в работах [7, 66, 136, 152] и [9 . . . 11], согласуются между собой в пределах 1 %, то различия в значениях теплоемкости, приведенных в [9 . . . 11], составляют 6 . . . 8 %. Данные [9 . . . 11] нуждаются в уточнении. Кроме того, для карбида гафния неизвестны данные по низкотемпературным теплоемкостям, поэтому в [9 . . . 11] термодинамические функции табулированы, начиная с 298,15 К.

В работе [95] дано уравнение температурной зависимости теплоемкости типа (3.86), пригодное для надежной экстраполяции как в область высоких, так и в область низких температур.

Комбинация функций Дебая и Эйнштейна найдена методом последовательных приближений на ЭВМ ЕС-1020 на основе значений $C_{p298} = 37{,}47$ Дж/(моль · К) и $S_{298}^\circ = 39{,}46$ Дж/(моль · К). Коэффициент электронной теплоемкости принят равным $\gamma = 7{,}49 \cdot 10^{-4}$ Дж/(моль · К) [10]. В результате получено уравнение теплоемкости карбида гафния:

$$C_p = D(304/T) + E(847/T) + 7{,}49 \cdot 10^{-4} T + 6{,}90 \cdot 10^{-5} T^{3/2}. \qquad (4.96)$$

Коэффициент $\alpha = 6{,}90 \cdot 10^{-5}$ определен путем сопоставления экспериментальных данных [7, 66] для интервала температур 1300 . . . 2500 К с рассчитанными по трем первым членам уравнения (4.96).

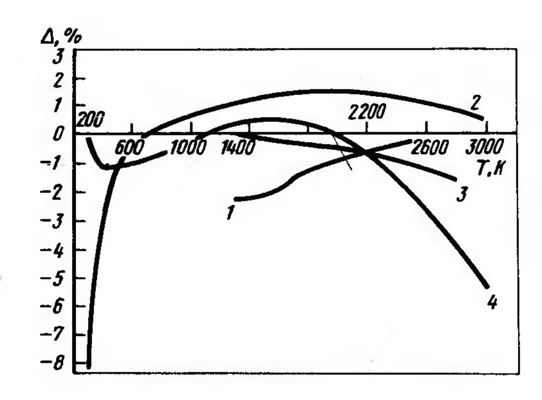


Рис. 25. Отклонение значений теплоемкости карбида гафния, полученных разными авторами, от рассчитанных по уравнению (4.96):
1 – [66]; *2* – [11]; *3* – [152]; *4* – [10]

Таблица 33. Термодинамические свойства карбида гафния

T, К	C_p, Дж/(моль · К)	$H_T^\circ - H_0^\circ$, Дж/моль	S_T°, Дж/(моль · К)	Φ_T°, Дж/(моль · К)
1	2	3	4	5
0	0	0	–	–
10	0,0096	0,0481	0,0042	–
20	0,5736	0,964	0,1506	0,0025
30	1,866	13,07	0,6046	0,1686
40	3,964	42,22	1,412	0,3573
50	6,519	94,64	2,519	0,6268
60	9,071	172,6	3,927	1,067
70	11,41	275,0	5,494	1,565
80	13,52	399,6	7,155	2,159
90	15,27	543,6	8,849	2,841
100	16,85	704,2	10,54	3,502
120	19,51	1068	13,86	4,958
140	22,28	1486	17,07	6,042
160	24,90	1958	20,21	7,979
180	26,16	2478	23,28	9,510
200	29,40	3044	26,26	11,04
220	31,36	3652	29,15	12,56
240	33,21	4297	31,96	14,06
260	34,84	4978	34,84	15,54
280	36,32	5686	37,32	17,02
298,15	37,48	6355	39,64	18,32
300	37,65	6418	39,87	18,48
400	42,89	10441	51,50	25,40
500	45,52	14860	61,42	31,71
600	47,24	19500	69,91	37,42
700	48,58	24290	77,32	42,62

Продолжение табл. 33

1	2	3	4	5
800	49,62	29200	83,89	46,97
900	50,50	34210	89,79	51,78
1000	51,25	39300	95,14	55,85
1100	51,96	44460	100,1	59,66
1200	52,55	49690	104,6	63,23
1300	53,14	54970	108,9	66,62
1400	53,72	60320	112,9	69,80
1500	54,31	65720	116,6	72,80
1600	54,89	71180	120,1	75,64
1700	55,44	76700	123,5	78,34
1800	55,98	82270	126,6	80,94
1900	56,57	87900	129,7	83,44
2000	57,15	93580	132,6	85,84
2100	57,54	99330	135,4	88,14
2200	58,32	105130	138,2	90,37
2300	58,91	110990	140,8	92,53
2400	59,50	116910	143,3	94,63
2500	60,08	112850	145,8	96,63
2600	60,75	128990	148,2	99,0
2700	61,38	135600	150,5	100,5
2800	62,01	141170	152,7	102,3
2900	62,63	147400	154,9	104,1
3000	63,60	153700	157,1	105,8

Принимая, что электронная теплоемкость — линейная функция температуры вплоть до 3000 K, нами по (4.96) рассчитана теплоемкость карбида гафния от 0 до 3000 K. На рис. 25 представлено отклонение значений теплоемкости по данным различных авторов от рассчитанных по уравнению (4.96). Из рисунка видно, что рассчитанные величины хорошо усредняют данные различных авторов. Значительное отклонение данных [11] в области низких температур и результатов [10] в области высоких температур от рассчитанных по уравнению (4.96) лишь подтверждает тот факт, что экстраполяция опытных значений теплоемкости с помощью эмпирических уравнений, использования в этих работах, не выдерживает критики.

На основе вычисленных значений теплоемкости рассчитаны основные термодинамические свойства карбида гафния в интервале 0 . . . 3000 K. Результаты приведены в табл. 33. Следует отметить, что при 0 . . . 298,15 K термодинамические свойства карбида гафния табулированы впервые.

Так как при 500 . . . 2500 K отклонение рассчитанных значений теплоемкости карбида гафния, полученных в нашей работе, от результатов большинства работ других авторов не выходит за пределы 1,5 %, мы полагаем, что и приведенные в табл. 33 термодинамические функции характеризуются ошибкой, не превышающей эту величину. Следует

отметить, что такой ошибкой характеризуются функции при 298,15 . . . 3000 K. В области температур 0 . . . 298,15 K погрешность определения тармодинамических функций оценивается величиной ~5 %.

Глава 5. ТЕРМОДИНАМИКА КУБИЧЕСКИХ КАРБИДОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ V ГРУППЫ

5.1. КАРБИДЫ ВАНАДИЯ

Экспериментальное исследование теплоемкости монокарбида ванадия при низких температурах выполнено авторами [160] (50 . . . 300 K) и [111] (10 . . . 300 K).

В работе [160] использован карбид ванадия с содержанием углерода 19,04 % (по массе). Так как высший кубический карбид ванадия устойчив при содержании в нем от 14,15 до 17,17 % (по массе) C ($VC_{0,70}$ — $VC_{0,88}$) [165], то авторы этой работы фактически изучали двухфазные образцы. По этой причине данные работы [160] здесь не приводятся.

Остановимся более детально на результатах работы [111]. Образцы для исследования изготовлены высокотемпературным (2270 . . . 2470 K) двадцатичасовым вакуумным спеканием брикетированной шихты из смеси порошков V_2C_3 и ацетиленовой сажи. Брутто-состав их соответствовал формулам $VC_{0,712}$, $VC_{0,830}$ и $VC_{0,861}$. Температурную зависимость истинной теплоемкости изучали с помощью низкотемпературного адиабатического калориметра. Ошибка измерения составляла 1 %.

Табулированные на основе экспериментальных данных значения теплоемкости, Дж/(моль · K), абсолютной энтропии, Дж/(моль · K) и энтальпии, Дж/моль, представлены выборочно в табл. 34.

Кинг [161] исследовал методом смешения температурную зависимость энтальпии карбида ванадия в интервале 400 . . . 1600 K. Ввиду того что он использовал те же образцы, что и авторы [160], двухфазность которых была уже отмечена, данные Кинга также не являются достаточно надежными.

В работе [162] методом смешения исследована температурная зависимость энтальпии карбидов $VC_{0,769}$ и $VC_{0,89}$ в интервале температур 300 . . . 1300 K. В более поздних работах показана ошибочность результатов [162]. По этой причине они не цитируются. В [163] рассмотрена температурная зависимость энтальпии карбидов ванадия трех составов в интервале 400 . . . 1300 K, причем использованы те же образцы, что и в работе [111]. Для предотвращения окисления образцов их заваривали в откачанные платиновые ампулы. Экспериментальные данные [163] приведены в табл. 35.

Таблица 34. Термодинамические свойства карбидов ванадия при низких температурах [111]

T, K	$VC_{0,712}$			$VC_{0,830}$			$VC_{0,861}$		
	C_p	ΔH_T^0	S_T^0	C_p	ΔH_T^0	S_T^0	C_p	ΔH_T^0	S_T^0
0	0	–	–	0	–	–	0	–	–
10	0,008	–	–	0,004	–	–	0,0419	–	–
50	1,0	11,97	0,293	0,71	9,00	0,25	0,67	49,86	0,21
100	5,61	172	2,38	4,81	139	1,76	4,69	135	1,67
150	9,84	561	5,48	8,96	486	4,52	8,83	473	4,40
200	13,15	1139	8,79	12,43	1026	7,62	12,27	1005	7,45
250	15,78	1863	12,02	15,28	1721	10,72	15,07	1691	10,48
273	16,79	2269	13,44	16,37	2085	12,10	16,16	2052	11,85
298	17,75	2671	14,99	17,38	2508	13,56	17,17	2466	13,31
300	17,84	2705	15,07	17,46	2512	14,69	17,25	2503	13,40

Примечание. C_p, Дж/моль · К); ΔH_T^0, Дж/моль; S_T^0, Дж/(моль · К).

Таблица 35. Экспериментальные значения энтальпии $H_T^0 - H_{298,15}^0$ карбидов ванадия, кДж/моль [163]

T, K	$VC_{0,712}$	$VC_{0,83}$	$VC_{0,86}$
400	2,268	2,270	2,707
500	4,406	4,428	5,007
600	6,717	6,754	6,834
700	9,116	9,163	9,245
800	11,646	11,767	11,794
900	14,248	14,344	14,315
1000	17,012	16,976	17,002
1100	19,847	19,862	22,675
1200	22,755	22,825	26,722
1300	25,779	25,833	30,884

Температурные зависимости $\Delta H_{298,15}^T$, Дж/моль, и C_p, Дж/ (моль × × К), указанных соединений представлены полиномами вида

$$H_T^0 - H_{298}^0 = a + bT + cT^2 + d \ln T; \quad (5.1)$$

$$C_p = b + 2cT + 0{,}4343dT^{-1}. \quad (5.2)$$

Различие экспериментальных и вычисленных по полиному (5.1) значений энтальпии не превышает 1 %.

Коэффициенты полиномов (5.1) и (5.2) представлены в табл. 36. Результаты исследования теплот образования карбидов ванадия рассмотрены в ряде работ, в том числе [112, 166]. В работе [228] приведено значение ΔH_{f298}^0 ($VC_{0,88}$) = –101,880 кДж/моль. Однако данные по исследованию зависимости теплот образования карбидов ванадия от состава имеются только в работах [167, 168]. При этом в работе [168] внесена поправка к результатам [167] на теплоту образования V_2O_5. Уравнение зависимости стандартной энтальпии образования от параметра x в формуле VC_x, по данным [167], имеет вид (кДж/моль)

$$\Delta H_{f298}^0 = (-46{,}65 - 66{,}107x). \quad (5.3)$$

При расчете (5.3) к принятой в нашей работе формуле VC_{1-x} имеем, кДж/моль:

$$\Delta H_{f298} = 66{,}107x - 112{,}757. \quad (5.4)$$

В работе [67] рассмотрена температурная зависимость энтальпии монокарбидов ванадия трех составов в области гомогенности в интервале температур 1300 . . . 2500 К. Исследование проведено на высокотемпературной вакуумной калориметрической установке, описанной в п. 2.2.

Образцы карбидов ванадия изготовлены методом прямого синтеза из порошка ванадия [чистота 99,45 % (по массе)], полученного

Таблица 36. Коэффициенты полиномов (5.1) и (5.2) [163]

Коэффициент	$VC_{0,712}$	$VC_{0,88}$	$VC_{0,86}$
a	+ 3997	+ 4567	– 1293
b	+ 22,562	+ 22,324	+ 19,896
$c \cdot 10^3$	+ 3,4877	+ 3,2049	+ 4,3016
d	– 4337,20	– 4767,27	– 1943,32

Таблица 37. Результаты химического, % (по массе), и рентгеновского анализов образцов карбидов ванадия

Карбид	V	$C_{общ}$	$C_{своб}$	a, нм
$VC_{0,72}$	85,49	14,53	Не обн.	0,4132
$VC_{0,75}$	84,98	14,98	"	0,4135
$VC_{0,86}$	83,13	16,87	0,1	0,4160

Таблица 38. Экспериментальные значения энтальпии карбидов ванадия, кДж/моль

$VC_{0,72}$		$VC_{0,75}$		$VC_{0,86}$	
T, К	$H^o_T - H^o_{298}$	*T*, К	$H^o_T - H^o_{298}$	*T*, К	$H^o_T - H^o_{298}$
1323	42,260	1323	45,560	1400	54,350
1410	47,660	1419	51,630	1523	61,040
1513	53,890	1609	62,260	1641	67,320
1618	60,040	1680	66,230	1708	73,850
1669	61,630	1851	76,230	1823	78,990
1735	67,200	1885	78,660	1921	85,190
1809	71,380	1995	87,360	2015	90,370
1873	73,970	2160	95,230	2127	97,570
1966	78,370	2310	104,520	2258	105,100
2158	90,880	2480	113,050	2455	117,820
2403	104,470	—	—	—	—

термической диссоциацией его гидрида и ацетиленовой сажи. Синтез карбидов проводили в тигельной вакуумной печи ТВВ-5 с вольфрамовым нагревателем в контейнере из графита в вакууме $6{,}65 \cdot 10^{-3}$ Па при 2073 К. Шихту выдерживали при указанной температуре в течение 2,5 ч, после чего препараты охлаждали со скоростью не выше 20 К/мин. Полученные образцы подвергали химическому и рентгеновскому анализам. Результаты анализов представлены в табл. 37.

Рентгеновский фазовый анализ показал однофазность полученных карбидов. Масса образцов составляла 4 . . . 5 г, а пористость около 20 %.

Общая относительная ошибка измерения энтальпии не превышала 1,5 %. Незначительное изменение массы образцов в процессе исследования свидетельствовало о неизменности их состава, что подтвердил химический анализ образцов после опытов.

Экспериментальные данные по исследованию энтальпии карбидов ванадия представлены в табл. 38.

В результате обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов получены следующие уравнения температурной зависимости энтальпии карбидов ванадия, Дж/моль:

$$VC_{0,72}:\ H^o_T - H^o_{298} = 40{,}94T + 4{,}665 \cdot 10^{-3} T^2 - 19037; \quad (5.5)$$

$$VC_{0,75}:\ H^o_T - H^o_{298} = 41{,}00T + 4{,}874 \cdot 10^{-3} T^2 - 16778; \quad (5.6)$$

$$VC_{0,86}:\ H^o_T - H^o_{298} = 41{,}11T + 5{,}084 \cdot 10^{-3} T^2 - 13263. \quad (5.7)$$

Температурная зависимость энтальпии карбидов ванадия представлена на рис. 26.

Следует отметить, что полученные автором значения энтальпии карбида ванадия с максимальным содержанием углерода ($VC_{0,86}$) примерно на 6 % выше соответствующих справочных данных [9], полученных путем экстраполяции низкотемпературных значений.

Дифференцированием выражений (5.5) . . . (5.7) по температуре получены уравнения температурной зависимости теплоемкости карбидов ванадия, Дж/ (моль · К):

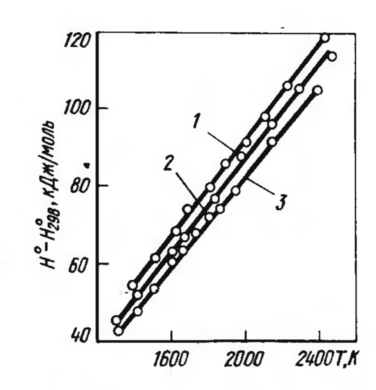
$$VC_{0,72}:\ C_p = 40{,}94 + 9{,}33 \cdot 10^{-3} T; \quad (5.8)$$

$$VC_{0,75}:\ C_p = 41{,}00 + 9{,}75 \cdot 10^{-3} T; \quad (5.9)$$

$$VC_{0,86}:\ C_p = 41{,}11 + 10{,}17 \cdot 10^{-3} T. \quad (5.10)$$

Температурная зависимость теплоемкости карбида ванадия с максимальным содержанием углерода, по данным различных авторов, представлена на рис. 27. Видно, что полученные нами значения теплоемкости $VC_{0,86}$ в области относительно низких температур близки к данным [9, 163] и как бы усредняют их и значительно выше (различие достигает более 10 %) результатов работы [162].

При нахождении уравнения, описывающего теплоемкость карбида ванадия в широком интервале температур, в работе [164] использованы низкотемпературные данные [111]. При этом в работе [164] принято значение коэффициента электронной теплоемкости $\gamma = 3{,}19 \cdot 10^{-3}$ Дж/ (моль · $К^2$), что близко к рекомендуемому в [10] значению $\gamma = 3{,}15$ Дж/ (моль · $К^2$). Полученное уравнение температурной зависимости теплоемкости $VC_{0,86}$ имеет вид



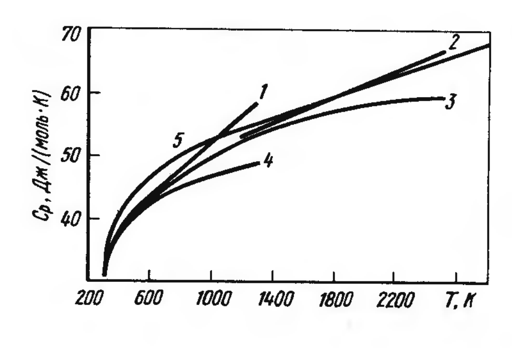


Рис. 26. Температурная зависимость энтальпии карбидов ванадия:
1 — $VC_{0,86}$; *2* — $VC_{0,71}$; *3* — $VC_{0,72}$

Рис. 27. Температурная зависимость теплоемкости карбида ванадия с максимальным содержанием углерода по данным различных авторов:
1 — [163]; *2* — данные автора; *3* — [9]; *4* — [162]; *5* — расчетная кривая

$$C_p = E(1050/T) + D(525/T) + 3{,}19 \cdot 10^{-3} T + 0{,}627 \cdot 10^{-4} T^{3/2}. \qquad (5.11)$$

Зависимость (5.11) описывает экспериментальные данные [111] при 100...2900 К с погрешностью не выше 1 %. Ниже 100 К ошибка значительно выше. Поэтому уравнение (5.11) пригодно для описания теплоемкости карбида ванадия в интервале 100...2900 К. Значения теплоемкости, рассчитанные по (5.11), представлены кривой *5* на рис.27. Ближе всего к этим значениям теплоемкости находятся экспериментальные данные, полученные нами и авторами [111]. Справочные данные [9] в области высоких температур существенно занижены. На основе уравнения (5.11) автором табулированы термодинамические характеристики карбида ванадия $VC_{0,86}$ (табл. 39). Значения характеристик в интервале 0...100 К заимствованы из работы [111]. Приведенные в табл. 39 значения термодинамических функций характеризуются ошибкой порядка 2 %. Следует отметить, что полученные автором данной работы значения C_{p298} и S^{o}_{298} для $VC_{0,86}$ совпадают со значениями работы [112] в пределах 1,15 и 0,34 % соответственно.

Абсолютную энергию карбидов ванадия определяли по методике, описанной в п. 3.6 на основе данных C_{p1200} из уравнения (5.10) и S^{o}_{1200} из табл. 39 и аналогичных данных для металлического ванадия из [126].

В результате получено соотношение между теплоемкостью и энтропией системы VC_{1-x} при 1200 К:

$$S^{o}_{1200} = 0{,}9647 C_{p1200} + 36{,}39. \qquad (5.12)$$

Таблица 39. Термодинамические свойства карбида ванадия $VC_{0,86}$

T, К	C_p, Дж/(моль·К)	$H^{o}_{T} - H^{o}_{298}$, Дж/моль	S^{o}_{T}, Дж/(моль·К)	Φ^{o}_{T}, Дж/(моль·К)
1	2	3	4	5
10	0,0092	—	—	—
20	0,0740	—	—	—
30	0,2786	—	—	—
40	0,6485	—	—	—
50	1,264	14,87	0,427	0,130
60	2,192	—	—	—
70	3,828	—	—	—
80	5,460	—	—	—
90	7,096			
100	8,941	249,2	3,159	0,665
120	12,01	460,2	5,063	1,226
140	14,81	728,9	7,121	1,916
160	17,48	1052	9,271	2,699
180	20,06	1427	11,48	3,548
200	22,52	1851	13,72	4,452
220	24,88	2327	15,97	5,389
240	27,05	2847	18,23	6,364
260	29,02	3407	20,47	7,364
280	30,88	4007	22,69	8,381
298	32,47	4581	24,88	9,418
300	32,63	4640	24,89	9,514
400	39,20	8230	35,22	14,64
500	43,43	12360	44,48	19,75
600	46,36	16820	52,68	24,64
700	48,41	21560	60,00	29,20
800	50,04	26480	66,57	33,47
900	51,63	31560	72,55	37,48
1000	52,59	36770	78,07	41,30
1100	53,60	42091	83,14	44,85
1200	54,56	47490	87,82	48,24
1300	55,48	53011	92,22	51,46
1400	56,36	58620	96,36	54,48
1500	57,20	64310	100,25	57,36
1600	57,99	70040	103,97	60,21
1700	58,87	75900	107,53	62,89
1800	59,62	81800	110,92	65,48
1900	60,42	87780	114,14	67,95
2000	61,25	93850	117,24	70,29
2100	62,05	100040	120,25	72,63
2200	62,84	106270	123,14	74,85
2300	63,68	112590	125,94	76,99
2400	64,48	118990	128,66	79,08
2500	65,31	125480	131,29	81,09
2600	66,11	132090	133,80	83,01
2700	66,94	138740	136,40	85,02

Продолжение табл. 39

1	2	3	4	5
2800	67,78	145480	138,83	87,82
2900	68,62	152300	141,21	88,70

Подстановкой в это уравнение значения C_{p1200} из выражений (5.8) ... (5.10) получены следующие значения S°_{1200}: 87,82; 87,23 и 86,69 Дж/(моль · К) для карбидов $VC_{0,86}$; $VC_{0,75}$ и $VC_{0,72}$ соответственно. С использованием этих значений получены следующие уравнения температурной зависимости энтропии карбидов, Дж/(моль · К):

$$VC_{0,86}:\ S^{\circ}_{T} = 94{,}68\ \lg T + 10{,}17 \cdot 10^{-3} T - 215{,}85; \qquad (5.13)$$

$$VC_{0,75}:\ S^{\circ}_{T} = 94{,}42\ \lg T + 9{,}75 \cdot 10^{-3} T - 215{,}16; \qquad (5.14)$$

$$VC_{0,72}:\ S^{\circ}_{T} = 94{,}28\ \lg T + 9{,}33 \cdot 10^{-3} T - 214{,}78. \qquad (5.15)$$

На основе известного термодинамического соотношения получены уравнения температурной зависимости приведенной энергии Гиббса исследованных карбидов, Дж/моль · К):

$$VC_{0,86}:\ \Phi'_{T} = 94{,}68\ \lg T + 5{,}084 \cdot 10^{-3} T + 13163 T^{-1} - 256{,}96; \qquad (5.16)$$

$$VC_{0,75}:\ \Phi'_{T} = 94{,}42\ \lg T + 4{,}874 \cdot 10^{-3} T + 16778 T^{-1} - 256{,}16; \qquad (5.17)$$

$$VC_{0,72}:\ \Phi'_{T} = 94{,}28\ \lg T + 4{,}665 \cdot 10^{-3} T + 19037 T^{-1} - 255{,}72. \qquad (5.18)$$

Отметим, что уравнения (5.5) ... (5.7), (5.8) ... (5.10), (5.13) ... (5.15) и (5.16) ... (5.18) могут быть использованы для расчета соответствующих функций в интервале 1200 ... 2500 К.

По методике, описанной в п. 3.3, рассчитаны доверительные границы (с доверительной вероятностью 0,95) значений энтальпии и теплоемкости, получаемых с помощью уравнений (5.5) ... (5.7) и (5.8) ... (5.10) соответственно. Результаты расчета представлены в табл. 40. Из данных таблицы видно, что доверительные границы вычисленных значений энтальпии и теплоемкости карбидов ванадия больше, чем для предыдущих карбидных систем. Это является следствием большого "разброса" экспериментальных значений энтальпии относительно расчетной кривой.

Изотермы энтальпии и теплоемкости системы VC_{1-x} представлены на рис. 28. Из рисунка видно, что энтальпия и теплоемкость сис-

Таблица 40. Доверительные границы значений теплоемкости, Дж/(моль · К), и энтальпии, Дж/моль, полученных с помощью уравнений (5.5) ... (5.10)

T, K	$VC_{0,86}$		$VC_{0,75}$		$VC_{0,72}$	
	δC_p	$\delta(H^{\circ}_{T} - H^{\circ}_{298})$	δC_p	$\delta(H^{\circ}_{T} - H^{\circ}_{298})$	δC_p	$\delta(H^{\circ}_{T} - H^{\circ}_{298})$
1300	–	–	10,63	3634	10,79	3314
1400	7,37	2209	8,99	2739	9,02	2408
1500	6,08	1600	7,39	2036	7,29	1714
1600	4,84	1145	5,86	1534	5,67	1254
1700	3,67	852	4,47	1231	4,26	1032
1800	2,69	710	3,40	1096	3,35	996
1900	2,16	680	3,01	1077	3,36	1075
2000	2,41	722	3,53	1145	4,30	1240
2100	3,25	846	4,67	1327	5,72	1544
2200	4,36	1090	6,09	1670	7,35	2024
2300	5,58	1481	7,64	2203	9,07	2707
2400	6,86	2024	9,24	2930	10,85	3594
2500	–	–	10,88	3848	–	–

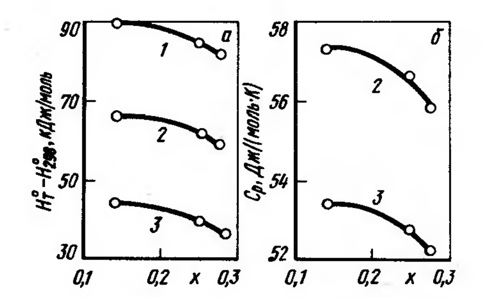


Рис. 28. Изотермы энтельпии (а) и теплоемкости (б) системы VC_{1-x}: 1 – T = 2000 K; 2 – 1600; 3 – 1200 K

темы VC_{1-x} являются нелинейными функциями параметра состава x. Поэтому первоначально в работе [77] по методике, изложенной в п. 3.2, было получено уравнение температурно-концентрационной зависимости энтальпии типа (3.23), Дж/моль:

$$H^{\circ}_{T} - H^{\circ}_{298} = (1 + 0{,}27x - 2{,}23x^2)\,(41{,}13 + 5{,}121 \cdot 10^{-3} T - 12627). \qquad (5.19)$$

Это уравнение описывает экспериментальные данные с ошибкой, не выходящей за пределы 2 ... 2,5 %, что больше ошибки эксперимента.

Полученное авторами [77] уравнение теплоемкости системы VC_{1-x} имеет вид, Дж/(моль · К):

$$C_p = (1 + 0{,}27x - 2{,}23x^2)\,(41{,}13 + 10{,}242 \cdot 10^{-3}T). \qquad (5.20)$$

Оно описывает экспериментальные данные, получаемые с помощью уравнений (5.8) ... (5.10) с ошибкой до 7 %, что не является достаточным. Поэтому в более поздней работе [85] получено уравнение энтальпии типа (3.31). При этом вся совокупность экспериментальных данных табл. 5.5 обработана методом наименьших квадратов на ЭВМ ЕС-1020. В результате получено следующее уравнение температурно-концентрационной зависимости энтальпии системы VC_{1-x}, Дж/моль:

$$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298} = 30{,}682T + 5{,}625 \cdot 10^{-3}T^2 + 3555x + 108{,}71xT - 333{,}15x^2T - 12476. \qquad (5.21)$$

Среднее квадратическое отклонение вычисленных по уравнению (5.21) значений энтальпии от экспериментальных составляет 914 Дж//моль. В табл. 41 проведено сравнение экспериментальных и рассчитанных при тех же температурах по уравнению (5.21) значений энтальпии. Как видно из данных этой таблицы, относительные отклонения рассчитанных значений от экспериментально наблюдаемых не выходят в основном за пределы ошибки эксперимента.

Дифференцированием уравнения (5.21) по температуре получена температурно-концентрационная зависимость теплоемкости системы VC_{1-x}, Дж/(моль · К):

$$C_p = 30{,}682 + 11{,}256 \cdot 10^{-3}T + 108{,}71x - 333{,}15x^2. \qquad (5.22)$$

В табл. 42 приведено сравнение величин теплоемкости, вычисленных по уравнениям для отдельных составов и по полиному температурно-концентрационной зависимости (5.22). Если сопоставить данные табл. 40 и 42, то видно, что во всем температурном интервале для всех составов карбида ванадия различие величин теплоемкости, полученных по уравнениям для отдельных составов и по полиному температурно-концентрационной зависимости, не выходит за пределы доверительных границ теплоемкости. Это служит подтверждением надежности описания полиномом (5.22) теплоемкости системы VC_{1-x}. Адекватность полинома (5.21) следует из представленных ниже доверительных границ δ коэффициентов этого полинома:

A_i. . . .	30,682	$5{,}625 \cdot 10^{-3}$	3555	108,71	−333,15	−12476
δA_i. . .	6,09	$0{,}89 \cdot 10^{-3}$	1558	63,3	156,2	3746

Видно, что все коэффициенты являются статистически значимыми, хотя из-за отмеченных уже причин доверительные границы коэффициентов больше, чем в рассмотренных выше карбидных системах.

Уравнения (5.21) и (5.22) могут быть использованы для расчета энтальпии и теплоемкости карбидов любого состава в области гомогенности в интервале температур 1200 . . . 2500 К.

Таблица 41. Экспериментальные $\Delta H_э$ и вычисленные $\Delta H_в$ по уравнению (5.21) значения энтальпии карбидов ванадия при различных температурах, кДж/моль

$VC_{0,72}$				$VC_{0,75}$				$VC_{0,86}$			
T, К	$\Delta H_э$	$\Delta H_в$	Δ, %	T, К	$\Delta H_э$	$\Delta H_в$	Δ, %	T, К	$\Delta H_э$	$\Delta H_в$	Δ, %
1323	42,260	42,402	+ 0,3	1323	45,560	47,258	+ 3,7	1400	54,350	54,166	− 0,3
1410	47,660	49,054	+ 2,9	1419	51,630	52,294	+ 1,3	1523	61,040	61,031	± 0,0
1513	53,890	54,353	+ 0,9	1609	62,260	62,568	+ 0,5	1641	67,320	67,778	+ 0,7
1618	60,040	59,878	− 0,3	1680	66,230	66,511	+ 0,4	1708	73,850	71,678	− 2,9
1669	61,630	62,605	+ 1,6	1851	76,930	76,241	± 0,0	1823	78,990	78,490	− 0,6
1735	67,200	65,911	− 1,9	1885	78,660	78,215	− 0,6	1921	85,190	86,250	+ 1,2
1809	71,380	70,244	− 0,6	1995	87,360	84,690	− 3,1	2015	90,370	90,194	− 0,2
1873	73,970	73,810	− 0,2	2160	95,230	94,651	− 0,6	2127	97,570	97,213	− 0,3
1966	78,570	78,804	+ 0,5	2310	104,520	103,985	− 0,5	2258	105,100	105,602	+ 0,5
2158	90,880	90,248	− 0,7	2480	113,050	114,862	+ 1,6	2455	117,820	118,581	+ 0,6
2403	104,470	104,484	± 0,0	−	−						

Т а б л и ц а 42. Сравнение значений C_p', полученных на основе выражений (5.13) ... (5.15), с C_p'', рассчитанными по уравнению (5.22), Дж/(моль · К)

T, K	$VC_{0,86}$			$VC_{0,78}$			$VC_{0,72}$		
	C_p''	C_p'	Δ	C_p''	C_p'	Δ	C_p''	C_p'	Δ
1300	54,00	54,33	– 0,33	51,66	53,67	– 2,01	49,63	53,07	– 3,44
1400	55,12	55,35	– 0,23	52,79	54,65	– 1,86	50,75	54,00	– 3,25
1500	56,25	56,36	– 0,11	53,91	55,65	– 1,74	51,85	54,94	– 3,09
1600	57,37	57,38	– 0,01	55,04	56,60	– 1,56	53,00	55,87	– 2,87
1700	58,50	58,40	+ 0,10	56,16	57,57	– 1,41	54,13	56,80	– 2,67
1800	59,62	59,41	+ 0,21	57,29	58,55	– 1,26	55,25	57,73	– 2,48
1900	60,75	60,43	+ 0,32	58,41	59,52	– 1,11	56,38	58,67	– 2,19
2000	61,87	61,45	+ 0,42	59,54	60,50	– 0,96	57,50	59,60	– 1,90
2100	63,00	62,46	– 0,54	60,66	61,47	– 0,81	58,63	60,53	– 1,90
2200	64,12	63,48	+ 0,64	61,79	62,45	– 0,66	59,75	61,47	– 1,72
2300	65,25	64,50	+ 0,75	62,91	63,42	– 0,51	60,88	62,40	– 1,68
2400	66,37	65,51	+ 0,86	64,04	64,40	– 0,36	62,00	63,33	– 1,33
2500	67,50	66,53	+ 0,97	65,15	65,37	– 0,22	63,13	64,26	– 1,13

Данные табл. 42 показывают, что в случае системы VC_{1-x}, как и в случае системы HfC_{1-x}, наблюдаются преимущественно отрицательные отклонения вычисленных по уравнению (5.22) значений теплоемкости от получаемых на основе зависимостей для отдельных составов. Поэтому на примере этой системы проверена эффективность введения в аппроксимирующий полином типа (3.31) члена BxT^2, обеспечивающего наличие члена "связи" между x и T в уравнении температурно-концентрационной зависимости теплоемкости.

В результате методом наименьших квадратов на ЭВМ ЕС-1020 был получен следующий полином энтальпии, Дж/моль:

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 32{,}990T + 4{,}624 \cdot 10^{-3}T^2 + 4{,}899 \cdot 10^{-3}xT -$$
$$- 311{,}35x^2T + 92{,}34xT - 11629. \qquad (5.23)$$

Среднее квадратическое отклонение этого уравнения от данных табл. 38 составляет 904,03 Дж/моль, т.е. существенно не улучшилось. Уравнение теплоемкости на основе (5.23) имеет вид, Дж/(моль · К):

$$C_p = 39{,}990 + 9{,}248 \cdot 10^{-3}T + 9{,}798 \cdot 10^{-3}xT -$$
$$- 311{,}35x^2 + 92{,}34x. \qquad (5.24)$$

Сопоставление данных, полученных по этому уравнению, с рассчитанными по уравнениям (5.8) ... (5.10) для отдельных составов показывает, что и описание теплоемкости системы VC_{1-x} этим уравнением также существенно не улучшается. Поэтому нет необходимости усложнять вид уравнения температурно-концентрационной зависимости теплоемкости и можно использовать соотношения (5.21) и (5.22).

Подставляя в уравнение (5.22) T = 1200 К, а затем подставляя полученный результат в (5.12), для зависимости абсолютной энтропии от параметра x в формуле VC_{1-x} находим, Дж/(моль · К):

$$S_{1200}^\circ = 79{,}19 + 104{,}87x - 321{,}39x^2. \qquad (5.25)$$

Используя это уравнение и соотношение (5.22), получаем выражение температурно-концентрационной зависимости энтропии системы VC_{1-x} в интервале 1200 ... 2500 К, Дж/(моль · К):

$$S_T^\circ = 70{,}66 \lg T + 11{,}256 \cdot 10^{-3}T + 250{,}36x \lg T -$$
$$- 767{,}24x^2 \lg T - 665{,}89x + 2040{,}67x^2 - 151{,}84. \qquad (5.26)$$

Для того же температурного интервала полином температурно-концентрационной зависимости приведенной энергии Гиббса имеет вид, Дж/(моль · К):

$$\Phi_T' = 70{,}66 \lg T + 5{,}628 \cdot 10^{-3}T + 250{,}36x \lg T -$$
$$- 767{,}24x^2 \lg T - 774{,}60x + 2373{,}82x^2 + 12746T^{-1} -$$
$$- 3555xT^{-1} - 182{,}52. \qquad (5.27)$$

С учетом концентрационной зависимости стандартной теплоты образования системы VC_{1-x} (5.4) и приведенных здесь соотношений с шагом по температуре 100 K и по параметру $x = 0,05$ получена температурная зависимость энергии Гиббса образования карбидов ванадия [85] для уравнения реакции

$$V + (1-x)C = VC_{1-x}. \qquad (5.28)$$

При этом использованы соотношения (4.34) и (4.35) и величины Φ'_T (V) из [126] и Φ'_T (C) из [132].

По соотношениям (5.21), (5.22), (5.26), (5.27) и (5.4) на ЭВМ ЕС-1020 получены таблицы термодинамических свойств карбидов ванадия в области гомогенности и изобарных потенциалов реакций (5.28) ΔG^0_T в интервале 1200...2500 K (табл. II приложения).

Энергии Гиббса образования всех карбидов ванадия оказались практически линейными функциями температуры. Это позволило выразить их температурную зависимость уравнением, Дж/моль:

$$\Delta G^0_T = A + BT. \qquad (5.29)$$

В табл. 43 приведены коэффициенты уравнения (5.29) для карбидов различного состава. Там же представлено максимальное отклонение (Δ_{max}, %) табличных данных от рассчитанных по уравнению (5.29).

Ошибка приведенных в приложении значений $H^0_T - H^0_{298}$, S^0_T, Φ'_T для карбидов ванадия оценивается величиной порядка 2,5...3 %, а ошибка значений C_p — величиной 3,5...5 %.

Точность величин ΔG^0_T для $VC_{0,90}$ определяется в основном точностью величин ΔH_{f298}. Полученные автором значения ΔG^0_T для $VC_{0,9}$ примерно на 20 % ниже данных [125], но приблизительно на 2,5 % выше приведенных в [13].

Низкотемпературная теплоемкость низких карбидов ванадия исследована авторами [111]. Образцы получены высокотемпературным (2270...2470 K) двадцатичасовым вакуумным спеканием брикетированной шихты из смеси порошков V_2O_3 и ацетиленовой сажи. Температурную зависимость истинной теплоемкости изучали с помощью низкотемпературного адиабатического калориметра с ошибкой, не превышающей 1 %. В результате получены таблицы термодинамических свойств карбидов, соответствующих формульным выражениям $VC_{0,46}$ и $VC_{0,53}$. В табл. 44 приведены (выборочно) значения C_p, Дж/(моль · K), S^0_T, Дж/(моль · K) и $H^0_T - H^0_0$, Дж/моль, полученные в [111].

Методом смешения исследована температурная зависимость энтальпии карбида $VC_{0,46}$ в интервале 400...1300 K [163]. Для указанного температурного интервала получено следующее уравнение энтальпии, Дж/моль:

$$H^0_T - H^0_{298} = 29,40T + 1,937 \cdot 10^{-3}T^2 - 8803 \lg T + 13217. \qquad (5.30)$$

Таблица 43. Коэффициенты уравнений температурной зависимости энергии Гиббса (Дж/моль) образования карбидов ванадия в области гомогенности

x в формуле VC_{1-x}	$-A$	B	Δ_{max}, %
0,10	106638	7,777	1,14
0,15	100516	4,870	1,32
0,20	97831	4,104	0,77
0,25	94894	4,404	1,39
0,30	95723	7,120	1,45

Таблица 44. Термодинамические свойства низших карбидов ванадия в интервале 10...300 K

T, K	$VC_{0,46}$			$VC_{0,53}$		
	C_p	S^0_T	$H^0_T - H^0_0$	C_p	S^0_T	$H^0_T - H^0_0$
10	0,008	–	–	0,008	–	–
50	1,627	0,544	20,96	1,389	0,460	16,99
100	7,355	3,472	268,6	6,715	3,054	219,7
150	11,69	6,778	753,1	11,01	6,611	673,6
200	14,81	10,59	1418	14,27	10,25	1310
250	17,15	14,18	2222	16,77	13,72	2088
273	17,98	15,69	2623	17,71	15,23	2485
298	18,79	17,32	3084	18,53	16,86	2937
300	18,85	17,45	3125	18,61	16,99	2975

С учетом (5.29) температурная зависимость теплоемкости, Дж/(моль · K), имеет вид

$$C_p = 29,40 + 3,874 \cdot 10^{-3}T + 3823T^{-1}. \qquad (5.31)$$

По результатам [168], концентрационная зависимость стандартной энтальпии образования для низших карбидов ванадия имеет вид, Дж/моль:

$$\Delta H^0_{f298} = -42,26 - 53,55x, \qquad (5.32)$$

где x — переменная в формуле VC_x ($0,5 < x < 0,4$).

Авторы [150] для интервала температур 973...1273 K рекомендовали следующее уравнение температурной зависимости изменения энергии Гиббса, Дж/моль, для реакции $2V + C = V_2C$:

$$\Delta G^0_T = -90165 + 109,45T. \qquad (5.33)$$

Видно, что с ростом температуры устойчивость V_2C заметно снижается.

5.2. КАРБИДЫ НИОБИЯ

Энтальпия и теплоемкость кубических карбидов ниобия по сравнению с другими рассматриваемыми карбидами исследованы наиболее полно.

Теплоемкость карбидов ниобия, соответствующих формульным выражениям $NbC_{0,5}$; $NbC_{0,72}$; $NbC_{0,825}$ и $NbC_{0,98}$, при температурах 20...320 К исследована авторами [110]. Температурные зависимости теплоемкостей этих карбидов представлены на рис. 29. Величина стандартной энтропии монокарбида, по данным [110], составляет 35,06 Дж/(моль · К). Определена истинная теплоемкость NbC при 50 ...300 К, а также энтальпия при 300...1800 К [170]. Исследуемый карбид содержал, % (по массе): 88,17 Nb; 11,35 $C_{связ}$; 0,39 $C_{своб}$; O и N по 0,05 % каждого. В области температур 298...670 К авторы [160] рекомендуют уравнения энтальпии, Дж/моль, и теплоемкость, Дж/(моль · К):

$$H^o_T - H^o_{298} = 45{,}94T + 2{,}89 \cdot 10^{-3} T^2 + 9{,}71 \cdot 10^5 T^{-1} - 38129; \quad (5.34)$$

$$C_p = 45{,}94 + 5{,}78 \cdot 10^{-3} T - 9{,}71 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (5.35)$$

Для интервала 670...1800 К приведены следующие зависимости:

$$H^o_T - H^o_{298} = 47{,}20T + 2{,}47 \cdot 10^{-3} T^2 + 10{,}46 \cdot 10^5 T^{-1} - 17807; \quad (5.36)$$

$$C_p = 47{,}20 + 4{,}94 \cdot 10^{-3} T - 10{,}46 T^{-2}. \quad (5.37)$$

Для стандартной энтропии монокарбида ниобия предложено значение $S^o_{298} = 35{,}15 \pm 0{,}20$ Дж/(моль · К).

Левинсон [62] исследовал энтальпию карбида $NbC_{0,97}$ в интервале 1300...2800 К. Карбид содержал, % (по массе): 88,78 Nb; 11,10 $C_{связ}$; остальное $C_{своб}$, W, Fe, Ta.

Энтальпия, Дж/моль, и теплоемкость, Дж/(моль · К), по данным [62], выражаются уравнениями

$$H^o_T - H^o_{310} = 46{,}50T + 2{,}69 \cdot 10^{-3} T^2 - 17530; \quad (5.38)$$

$$C_p = 46{,}50 + 5{,}38 \cdot 10^{-3} T. \quad (5.39)$$

Ошибка измерения энтальпии в этой работе составляла 1,3 %.

С более высокой точностью (ошибка 0,9 %) измерили энтальпию монокарбида ниобия авторы [171]. Исследование проводили методом смешения. По данным [171], температурные зависимости энтальпии, Дж/моль, теплоемкости и изменения энтропии, Дж/(моль · К), карбида NbC ($M = 104{,}921$) имеют вид

$$H^o_T - H^o_{298} = 47{,}03T + 2{,}615 \cdot 10^{-3} T^2 + 10{,}63 \cdot 10^5 T^{-1}; \quad (5.40)$$

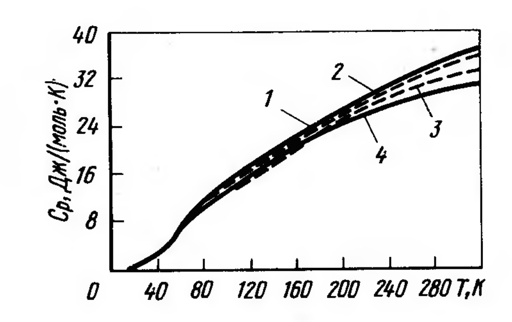


Рис. 29. Теплоемкость карбидов ниобия при низких температурах [110]:
1 — $NbC_{0,98}$; 2 — $NbC_{0,825}$; 3 — $NbC_{0,72}$; 4 — $NbC_{0,5}$

$$C_p = 47{,}03 + 5{,}230 \cdot 10^{-3} T - 10{,}63 \cdot 10^5 T^{-2}; \quad (5.41)$$

$$S^o_T - S^o_{298} = 47{,}03 \lg T + 5{,}230 \cdot 10^{-3} T + 5{,}32 \cdot 10^5 T^{-2} - 262{,}93. \quad (5.42)$$

Авторы [138] температурный интервал исследований расширили до 3000 К. В этой работе для карбида состава $NbC_{1,0}$ ($M = 104{,}921$) приведены уравнения, Дж/моль:

$$H^o_T - H^o_{298} = 46{,}434T + 2{,}933 \cdot 10^{-3} T^2 + 9{,}012 \cdot 10^5 T^{-1} - 17129; \quad (5.43)$$

$$C_p = 46{,}434 + 5{,}866 \cdot 10^{-3} T - 9{,}012 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (5.44)$$

Уравнения справедливы для вычисления соответствующих термодинамических функций в интервале 1000...3000 К.

Авторами [113] исследована энтальпия высшего карбида ниобия в области гомогенности. Ошибка измерения энтальпии составляла 0,8 ...1 %.

Энтальпия карбидов при 298...1800 К, по данным [113], описывается уравнениями, Дж/моль:

$$NbC_{0,749}: \; H^o_T - H^o_{298} = 37{,}45T + 4{,}715 \cdot 10^{-3} T^2 + 5{,}27 \cdot 10^5 T^{-1} - 13347; \quad (5.45)$$

$$NbC_{0,867}: \; H^o_T - H^o_{298} = 40{,}58T + 4{,}163 \cdot 10^{-3} T^2 + 6{,}32 \cdot 10^5 T^{-1} - 14581; \quad (5.46)$$

$$NbC_{1,0}: \; H^o_T - H^o_{298} = 45{,}15T + 3{,}611 \cdot 10^{-3} T^2 + 9{,}00 \cdot 10^5 T^{-1} - 16790. \quad (5.47)$$

Для температурной зависимости теплоемкости авторами [113] получены уравнения, Дж/(моль · К):

$NbC_{0,749}$: $C_p = 37{,}45 + 9{,}430 \cdot 10^{-3} T - 5{,}27 \cdot 10^5 T^{-2}$; (5.48)

$NbC_{0,867}$: $C_p = 40{,}58 + 8{,}326 \cdot 10^{-3} T - 6{,}32 \cdot 10^5 T^{-2}$; (5.49)

$NbC_{1,0}$: $C_p = 45{,}15 + 7{,}222 \cdot 10^{-3} T - 9{,}00 \cdot 10^5 T^{-2}$. (5.50)

Используя для карбида $NbC_{1,0}$ значение стандартной энтропии S^o_{298} = 37,66 Дж/(моль · К), авторы [113] рассчитали энтропию карбидов NbC_x, полагая, что для реакции

$$x\,NbC + (1 - x)\,Nb = NbC_x \quad (5.51)$$

изменение энтропии равно нулю. Полученные значения стандартной энтропии карбидов $NbC_{0,749}$, $NbC_{0,867}$ и $NbC_{1,0}$ равны 37,07; 37,36 и 37,66 Дж/(моль · К) соответственно.

В более поздней работе [172] представлены результаты исследования энтальпии и теплоемкости материалов на основе карбида ниобия. Химический состав материалов приведен в табл. 45.

Исследование проведено методом смешения с максимальной ошибкой 0,8 % при 2000 К, до 2 % при 3500 К. В полученные экспериментальные значения энтальпии введена поправка на присутствие в образцах свободного углерода. При этом получены следующие уравнения энтальпии, кДж/кг, и теплоемкости, кДж/(кг · К):

$$H^o_T - H^o_{273} = aT + bT^2 + cT^{-1} - d; \quad (5.52)$$

$$C_p = a + 2bT + cT^{-2}. \quad (5.53)$$

Коэффициенты уравнений (5.52) и (5.53) представлены в табл. 46.

В работах [139, 173] приведены результаты исследования температурной зависимости истинной теплоемкости карбида ниобия импульсным методом. Карбид содержал, % (по массе): 11,40 $C_{общ}$; 0,45 $C_{своб}$; 0,2 N; 88,60 Nb. Температура спекания образца составляла 2800 К. Для теплоемкости в интервале 1600 . . . 2400 К в [139, 173] рекомендовано уравнение, Дж/(моль · К):

$$C_p = 47{,}18 + 0{,}4989 \cdot 10^{-2} T. \quad (5.54)$$

Суммарная погрешность определения теплоемкости карбида ниобия в этих работах оценивается величиной ± 2,8 %.

Важнейшими работами по исследованию теплот образования карбидов ниобия являются [14, 174 . . . 177]. Зависимости теплот образования от состава карбидов рассмотрены в работах [14, 176]. В [112] для практического использования рекомендованы результаты работы [14].

Таблица 45. Составы исследованных материалов на основе карбида ниобия [172]

Номер материала	Состав	Содержание компонента, % (по массе)		
		Nb	$C_{связ}$	$C_{своб}$
1	99 % ($NbC_{1,0}$) + 1 % C*	87,2	11,3	1,04
2	98,4 % ($NbC_{0,923}$) + 0,54 % C + 1 % Ta	87,7	10,46	0,54
3	99,85 % ($NbC_{0,915}$) + 0,15 % C	89,25	10,6	0,15
4	99,8 % ($NbC_{0,75}$) + 0,19 % C	91	8,84	0,19

* Материал содержал еще 0,4 % (по массе) Ta и 0,07 % (по массе) ($N_2 + O_2$).

Таблица 46. Коэффициенты уравнений (5.52) и (5.53) для материалов на основе карбида ниобия [172]

Номер материала	a	b	c	d	Температурный интервал применения формулы, К
1	0,376	$4{,}895 \cdot 10^{-5}$	7322	79	400 . . . 3300
2	0,3966	$3{,}756 \cdot 10^{-5}$	4184	109,2	400 . . . 3000
3	0,456	$12{,}552 \cdot 10^{-6}$	−7113	152,3	273 . . . 2000
	0,0657	$9{,}665 \cdot 10^{-5}$	275307	−439	1400 . . . 3400
4	0,1063	$9{,}7749 \cdot 10^{-5}$	96232	−193	900 . . . 3200
$NbC_{1,0}$	0,3489	$4{,}477 \cdot 10^{-5}$	326352	30,96	700 . . . 3200

Согласно [14] зависимость теплоты образования карбида ниобия от параметра x в формуле NbC_x выражается уравнением, кДж/моль:

$$\Delta H^o_{f298} = -76{,}11 - 58{,}576\,x. \quad (5.55)$$

Пересчет этого выражения к используемой в нашей работе формуле NbC_{1-x} приводит к следующей зависимости, кДж/моль:

$$\Delta H^o_{f298} = 58{,}576x - 134{,}68. \quad (5.56)$$

В работе [63] исследована температурная зависимость энтальпии карбида ниобия четырех составов в области гомогенности в интервале 1200 . . . 2500 К.

Карбиды ниобия изготовляли прессованием и спеканием смесей порошков карбида ниобия $NbC_{0,99}$ и соответствующих навесок металлического ниобия чистотой 99,5 %. Смеси спекали в вакуумной

Таблица 47. Результаты химического, % (по массе), и рентгеновского анализов образцов карбидов ниобия

Формула	Nb	$C_{общ}$	$C_{своб}$	*a*, нм
$NbC_{0,75}$	91,2	8,8	–	0,4443
$NbC_{0,86}$	90,1	10,0	–	0,4461
$NbC_{0,91}$	89,5	10,5	–	0,4465
$NbC_{0,99}$	88,3	11,7	0,3	0,4470

печи при разрежении $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па и температурах 2500 ... 2700 К. Образцы карбидов имели цилиндрическую форму, масса их составляла 4 ... 4,5 г, а пористость не превышала 20 %. Рентгеновский фазовый анализ показал, что все обрезцы содержат одну фазу со структурой типа NaCl. Результаты химического анализа образцов и определения периода кристаллической решетки карбидов представлены в табл. 47. Анализ на наличие в образцах газообразных примесей не проводили.

В процессе исследования было зарегистрировано незначительное изменение массы образцов (менее 0,005 % от опыта к опыту). Однако, как показали результаты рентгеновского и химического анализов, состав образцов после опытов в пределах ошибок анализов не изменялся.

Эксперименты проводили таким образом, чтобы свести к минимуму величину поправки на теплообмен. Потери тепла излучением даже при самых высоких температурах исследования не превышали 3 %.

Результаты исследования энтальпии карбидов ниобия приведены в табл. 48. Сопоставление результатов наших исследований для состава, близкого к стехиометрическому, с данными других авторов [62, 113, 138, 170 ... 172] показывает, что они совпадают в пределах 1 %. Для всех нестехиометрических карбидов ниобия также был обнаружен более быстрый рост энтальпии при температурах 2200 ... 2300 К. Возможно, что, как и в случае рассмотренных ранее карбидов титана и циркония, это явление вызвано образованием термически активируемых точечных дефектов. Заметим, что аналогичное явление для нестехиометрических карбидов ниобия позже наблюдали также авторы [172].

Обработкой экспериментальных данных методом наименьших квадратов на ЭВМ найдены уравнения температурных зависимостей энтальпии, Дж/моль, исследованных карбидов:

$$NbC_{0,99}: \; H_T^o - H_{298}^o = 48{,}46T + 2{,}184 \cdot 10^{-3} T^2 - 19970; \qquad (5.57)$$

$$NbC_{0,91}: \; H_T^o - H_{298}^o = 48{,}14T + 1{,}925 \cdot 10^{-3} T^2 + 4{,}485 \cdot 10^5 \exp(-14261/T) - 22840; \qquad (5.58)$$

$$NbC_{0,86}: \; H_T^o - H_{298}^o = 47{,}28T + 1{,}740 \cdot 10^{-3} T^2 +$$

Таблица 48. Энтальпия карбидов ниобия в области гомогенности, кДж/моль

$NbC_{0,75}$		$NbC_{0,86}$		$NbC_{0,91}$		$NbC_{0,99}$	
T, К	$H_T^o - H_{298}^o$	*T*, К	$H_T^o - H_{298}^o$	*T*, К	$H_T^o - H_{298}^o$	*T*, К	$H_T^o - H_{298}^o$
1443	46,950	1271	41,580	1233	39,750	1297	45,820
1583	54,020	1363	44,850	1348	45,230	1448	56,110
1644	57,120	1443	49,960	1463	51,510	1576	61,710
1723	61,590	1568	55,440	1563	58,620	1708	69,580
1723	62,220	1699	63,850	1700	64,890	1804	73,760
1853	67,830	1807	69,040	1745	67,150	1902	80,000
1903	71,380	1902	73,740	1811	70,370	2003	86,860
1993	74,480	2011	79,830	1900	75,560	2101	95,550
2108	81,210	2101	85,360	2010	82,300	2208	97,610
2205	87,150	2215	91,550	2108	87,150	2298	103,550
2305	92,840	2350	101,630	2218	93,180	2396	108,490
2348	96,440	2465	107,360	2298	98,070	2496	114,730
2442	101,500	2500	108,410	2381	104,680	–	–
2499	105,440	–	–	2515	111,630	–	–

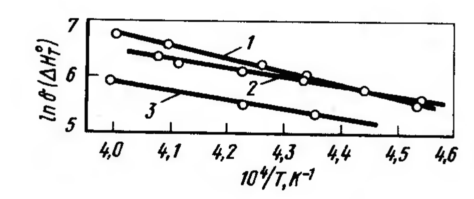


Рис. 30. К расчету энергий образования вакансий в карбидах ниобия:
1 — $NbC_{0,75}$; *2* — $NbC_{0,86}$; *3* — $NbC_{0,91}$

$$+ 19{,}58 \cdot 10^5 \exp(-16300/T) - 22510; \qquad (5.59)$$

$$NbC_{0,75}: \; H_T^0 - H_{298}^0 = 42{,}22T + 2{,}381 \cdot 10^{-3} T^2 + 3{,}634 \cdot 10^7 \exp(-22907/T) - 18570. \qquad (5.60)$$

Среднее отклонение экспериментальных данных от рассчитанных кривых составляет 0,32 %. Третий член в уравнениях (5.58) ... (5.60) рассчитан по методике, изложенной ранее. Зависимость $\ln(\Delta H_T^0) = f(1/T)$ для всех нестехиометрических карбидов ниобия имеет линейный характер (рис. 30). Оценочные значения энергий образования вакансий для $NbC_{0,75}$, $NbC_{0,86}$ и $NbC_{0,91}$ составляют 190,5; 135,7 и 118,5 кДж соответственно.

Как отмечается в работе [69], для состава $NbC_{0,91}$ данные практически совпадают с результатами определения энтальпий образования вакансий, полученными при исследовании упругих свойств [127...129], и теплотой образования карбида соответствующего состава [14].

Сравнивая полученные нами величины с результатами расчета энергий образования вакансий в металлической (394,9 кДж/моль) и углеродной (131,3 кДж/моль) подрешетках карбида ниобия [188], можно предположить, что термические вакансии в этом соединении образуются в основном в подрешетке углерода. Однако в карбидах ниобия, обедненных углеродом, начинает возрастать доля вакансий, образующихся в ниобиевой подрешетке.

Зависимости концентраций вакансий от температуры могут быть выражены уравнениями:

$$NbC_{0,75}: \; C = 190{,}8 \exp(-22207/T); \qquad (5.61)$$

$$NbC_{0,86}: \; C = 14{,}45 \exp(-16300/T); \qquad (5.62)$$

$$NbC_{0,91}: \; C = 3{,}783 \exp(-14261/T). \qquad (5.63)$$

Температурные зависимости теплоемкости карбидов описываются уравнениями, Дж/(моль · К):

$$NbC_{0,99}: \; C_p = 48{,}46 + 4{,}368 \cdot 10^{-3} T; \qquad (5.64)$$

$$NbC_{0,91}: \; C_p = 48{,}14 + 3{,}850 \cdot 10^{-3} T + 6{,}397 \cdot 10^9 T^{-2} \exp(-14261/T); \qquad (5.65)$$

$$NbC_{0,86}: \; C_p = 47{,}28 + 3{,}480 \cdot 10^{-3} T + 31{,}915 \cdot 10^9 T^{-2} \exp(-16300/T); \qquad (5.66)$$

$$NbC_{0,75}: \; C_p = 42{,}22 + 4{,}762 \cdot 10^{-3} T + 8{,}276 \cdot 10^{11} T^{-2} \exp(-22907/T). \qquad (5.67)$$

Уравнение, описывающее теплоемкость карбида ниобия, близкого по составу к стехиометрическому, было найдено авторами [93] на основе низкотемпературных экспериментальных данных [110]. Величина коэффициента электронной теплоемкости γ получена экстраполяцией на состав $NbC_{0,98}$ данных работы [178].

В результате получено следующее уравнение температурной зависимости теплоемкости $NbC_{0,98}$, Дж/(моль · К):

$$C_p = E(913/T) + D(365/T) + 3{,}20 \cdot 10^{-3} T + 2{,}092 \cdot 10^{-5} T^{3/2}. \qquad (5.68)$$

Среднее отклонение экспериментальных значений теплоемкости при низких температурах [110] от рассчитанных по (5.68) не превышает 1,5 %.

Из рис. 31, где представлено отклонение экспериментальных [62, 63, 113, 139, 170...173] и справочных [9, 11] данных по теплоемкости карбида ниобия, близкого к стехиометрическому, от рассчитанных по уравнению (5.68), видно, что расчетная кривая хорошо "усредняет" экспериментальные данные. Видно также, что справочные данные [11] являются завышенными в области высоких температур на величину порядка 6 ... 7 %.

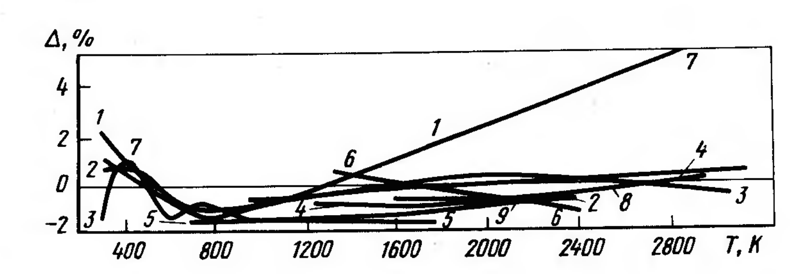


Рис. 31. Отклонение значений теплоемкости, полученных разными авторами, от рассчитанных по уравнению (5.68):
1 — [113]; *2* — [171]; *3* — [9]; *4* — [62]; *5* — [170]; *6* — данные автора; *7* — [11]; *8* — [138]; *9* — [139, 173]

Таблица 49. Термодинамические свойства $NbC_{0,98}$

T, К	C_p, Дж/(моль · К)	$H^\circ_T - H^\circ_0$, Дж/моль	S°_T, Дж/(моль · К)	Φ°_T, Дж/(моль · К)
1	2	3	4	5
10	0,034	0,167	0,017	–
20	0,385	2,259	0,130	0,017
30	1,176	10,08	0,418	0,084
40	2,778	29,87	0,912	0,163
50	4,485	63,51	1,653	0,335
60	6,644	117,5	2,657	0,699
70	8,816	194,8	3,841	1,059
80	9,473	293,8	5,155	1,481
90	12,75	412,5	6,552	1,971
100	14,43	548,3	7,983	2,502
120	17,43	867,3	10,86	3,489
140	20,17	1244	13,78	4,895
150	21,51	1452	15,21	5,535
160	22,80	1673	16,64	6,188
180	25,17	2157	19,47	7,485
200	27,48	2684	22,24	6,820
220	29,61	3255	24,96	10,16
240	31,56	3866	27,62	11,51
250	32,46	4188	28,92	12,18
260	33,35	4515	30,22	12,85
280	34,97	4762	32,75	15,67
298	36,23	5422	34,97	16,77
300	36,38	5494	35,21	16,89
400	41,88	9405	46,53	22,99
500	45,15	13760	56,23	28,74
600	47,36	18380	64,68	34,05
700	48,91	23200	72,13	38,99
800	50,12	28150	78,74	43,56
900	51,09	33210	84,73	47,82
1000	51,92	38359	90,16	51,80
1100	52,63	43580	95,14	55,52
1200	52,17	48880	99,75	59,04
1300	53,93	54250	104,06	62,34
1400	54,52	59670	108,07	65,44
1500	55,06	65149	111,84	68,41
1600	55,61	70680	115,44	71,25
1700	56,15	76270	118,82	73,93
1800	56,65	81830	122,05	76,53
1900	57,15	67680	125,10	78,95
2000	57,66	93340	128,03	81,38
2100	58,16	99130	130,88	83,68
2200	58,66	104970	133,60	85,90
2300	59,16	110860	136,19	87,99
2400	59,66	116800	138,74	90,08
2500	60,16	122800	141,18	92,05
2600	60.67	128840	143,51	93,97

1	2	3	4	5
2700	61,17	134930	145,81	95,86
2800	61,67	141070	140,03	97,65
2900	62,17	147260	150,21	99,41
3000	62,68	153510	152,34	101,17

На основе уравнения (5.68) табулированы основные термодинамические функции $NbC_{0,98}$. Результаты представлены в табл. 49.

Приведенные в табл. 49 значения термодинамических функций характеризуются погрешностью порядка 1,5 . . . 2 %, за исключением значений теплоемкости, погрешность которых мы оцениваем величиной порядка 2,5 . . . 3 %.

Отметим, что полученные автором значения C_{p298} и S°_{298} в пределах 1,70 и 1,25 % соответственно согласуются со значениями работы [112].

По методике, описанной в п. 3.3, рассчитаны доверительные границы с доверительной вероятностью 0,95 значений энтальпии и теплоемкости, получаемые с помощью уравнений (5.57) . . . (5.60) и (5.64) . . . (5.67) соответственно. Результаты расчета представлены в табл. 50.

Абсолютную энтропию карбидов ниобия при 1200 К определяли по методике, изложенной в п. 3.6, на основе C_{p1200} из уравнения (5.64) и S°_{1200} из данных табл. 49 и аналогичных данных для металлического ниобия из [126]. В результате получено соотношение между теплоемкостью и энтропией системы NbC_{1-x} при 1200 К Дж/(моль · К):

$$S^\circ_{1200} = C_{p1200} \cdot 1{,}0672 + 42{,}38. \qquad (5.69)$$

Подставив в это уравнение значения C_{p1200} из выражений (5.64) . . . (5.67), получим следующие значения S°_{1200}: 99,69; 98,68; 97,30 и 93,53 Дж/(моль · К) для карбидов $NbC_{0,99}$, $NbC_{0,91}$, $NbC_{0,86}$ и $NbC_{0,75}$ соответственно. С использованием этих значений получены следующие уравнения температурной зависимости энтропии карбидов, Дж/(моль · К):

$$NbC_{0,99}:\ S^\circ_T = 111{,}60 \lg T + 4{,}368 \cdot 10^{-3} T - 249{,}14; \qquad (5.70)$$

$$NbC_{0,91}:\ S^\circ_T = 110{,}87 \lg T + 3{,}850 \cdot 10^{-3} T - 247{,}26; \qquad (5.71)$$

$$NbC_{0,86}:\ S^\circ_T = 108{,}89 \lg T + 3{,}480 \cdot 10^{-3} T - 242{,}10; \qquad (5.72)$$

$$NbC_{0,75}:\ S^\circ_T = 97{,}23 \lg T + 4{,}762 \cdot 10^{-3} T - 211{,}77. \qquad (5.73)$$

На основе известного термодинамического соотношения получены уравнения температурной зависимости приведенной энергии Гиббса исследованных карбидов Дж/(моль · К):

Т а б л и ц а 50. Доверительные границы значений теплоемкости, Дж/(моль · К), и энтальпии, Дж/моль, полученных с помощью уравнений (5.64) ... (5.67) и (5.57) ... (5.60)

T,K	$NbC_{0,99}$		$NbC_{0,91}$		$NbC_{0,86}$		$NbC_{0,75}$	
	δC_p,	$\delta(H^o_T - H^o_{298})$,	δC_p,	$\delta(H^o_T - H^o_{298})$,	δC_p,	$\delta(H^o_T - H^o_{298})$,	δC_p,	$\delta(H^o_T - H^o_{298})$,
1300	5,24	1850	5,26	1227	6,64	1713	–	–
1400	4,45	1409	4,01	838	5,25	1190	8,18	1739
1500	3,67	1061	2,86	601	3,92	836	6,19	1076
1600	2,92	807	1,96	493	2,73	647	4,29	648
1700	2,23	644	1,78	468	1,95	581	2,65	462
1800	1,68	558	2,47	519	2,10	589	2,05	445
1900	1,42	524	3,56	694	3,04	681	3,15	536
2000	1,62	529	4,78	1025	4,29	913	4,92	808
2100	2,14	590	6,05	1511	5,64	1316	6,86	1312
2200	2,82	732	7,35	2144	7,03	1886	–	–
2300	3,56	973	–	–	–	–	–	–
2400	4,34	1311	–	–	–	–	–	–
2500	5,13	1743	–	–	–	–	–	–

$NbC_{0,99}$: $\Phi'_T = 111{,}60 \lg T + 2{,}184 \cdot 10^{-3} T +$
$+ 19970 T^{-1} - 297{,}60;$ (5.74)

$NbC_{0,91}$: $\Phi'_T = 110{,}87 \lg T + 1{,}925 \cdot 10^{-3} T +$
$+ 22840 T^{-1} - 295{,}40;$ (5.75)

$NbC_{0,86}$: $\Phi'_T = 108{,}89 \lg T + 1{,}740 \cdot 10^{-3} T +$
$+ 22510 T^{-1} - 289{,}38;$ (5.76)

$NbC_{0,75}$: $\Phi'_T = 97{,}23 \lg T + 2{,}381 \cdot 10^{-3} T +$
$+ 18570 T^{-1} - 253{,}99.$ (5.77)

Уравнения (5.70) ... (5.77) могут быть использованы для определения энтальпии и теплоемкости в интервале 1200 . . . 2200 К.

Для $NbC_{0,99}$ верхний интервал расширяется до 2500 К.

Изотермы энтальпии и теплоемкости системы NbC_{1-x} представлены на рис. 32. Из рисунка видно, что энтальпия и теплоемкость этой системы являются нелинейными функциями параметра состава x. Поэтому первоначально в работе [78] по методике, изложенной в п. 3.2, получено уравнение температурно-концентрационной зависимости энтальпии типа (3.23), Дж/моль:

$$H^o_T - H^o_{298} = (1 - 0{,}83x + 1{,}07x^2)(48{,}50T + 2{,}218 \cdot 10^{-3} T^2 - 19600). \quad (5.78)$$

Это уравнение со стандартным отклонением 2% описывает энтальпию системы NbC_{1-x}. В середине температурного интервала (T = = 1700 К) отклонение этого уравнения от экспериментальных данных не превышает 0,5 %.

Путем дифференцирования уравнения (5.78) по температуре получено уравнение для температурно-концентрационной зависимости теплоемкости системы NbC_{1-x}, Дж/(моль · К):

$$C_p = (1 - 0{,}83x + 1{,}07x^2)(48{,}50 + 4{,}436 \cdot 10^{-3} T). \quad (5.79)$$

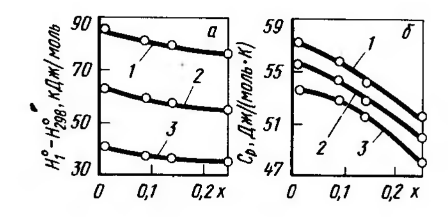


Рис. 32. Изотермы энтальпии (а) и теплоемкости (б) системы NbC_{1-x}:
1 – T = 2000 К; 2 – 1600; 3 – 1200 К

Уравнение (5.79) описывает теплоемкость системы NbC_{1-x} с отклонениями от 3 до 8 %. В более поздних исследованиях получено уравнение энтальпии типа (3.31) [85]. При его получении экспериментальные данные табл. 48 обработаны методом наименьших квадратов на ЭВМ ЕС-1020. В обработку не были включены экспериментальные данные по карбидам $NbC_{0,91}$, $NbC_{0,86}$ и $NbC_{0,75}$ в интервале 2200...2500 К, где наблюдалось аномальное изменение энтальпии с температурой. По этой причине приведенное ниже уравнение температурно-концентрационной зависимости энтальпии, Дж/моль, системы NbC_{1-x} справедливо в интервале 1200...2200 К:

$$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ} = 51{,}72T + 1{,}550 \cdot 10^{-3} T^2 + 2845x - 32{,}74xT + 36{,}29x^2 T - 23091. \quad (5.80)$$

Среднее квадратическое отклонение вычисленных по уравнению (5.80) значений энтальпии от экспериментальных составляет 671 Дж/моль. В табл. 51 представлено сравнение экспериментальных и рассчитанных при тех же температурах по уравнению (5.80) значений энтальпии. Только в четырех случаях из 39 ошибка аппроксимации превышает ошибку эксперимента ($x = 0{,}01$, $T = 1448$; $x = 0{,}09$, $T = 1348$ и $T = 1563$; $x = 0{,}14$, $T = 1271$). В основном же относительное отклонение вычисленных значений от экспериментальных не превышает 1 %. Это свидетельствует о надежной аппроксимации полиномом (5.80) всей совокупности экспериментальных данных.

Дифференцированием уравнения (5.80) по температуре получена температурно-концентрационная зависимость теплоемкости системы NbC_{1-x}, Дж/(моль · К):

$$C_p = 51{,}72 + 3{,}100 \cdot 10^{-3} T - 32{,}74x + 36{,}29x^2. \quad (5.81)$$

В табл. 52 приведено сравнение значений теплоемкости, вычисленных по уравнениям для отдельных составов и по полиному температурно-концентрационной зависимости (5.81). Если сопоставить данные табл. 49 и 51, то видно, что во всем температурном интервале различие вычисленных и экспериментальных значений теплоемкости не выходит за пределы доверительных границ теплоемкости. Это служит подтверждением надежности описания полиномом (5.81) теплоемкости системы NbC_{1-x}. Максимальное отклонение значений теплоемкости, рассчитанных по (5.81), от полученных по уравнениям для отдельных составов не превышает 3 %, что гораздо лучше, чем с использованием уравнения (5.79).

Адекватность аппроксимирующего полинома энтальпии видна также из следующих данных, где представлены доверительные границы δ коэффициентов этого полинома для доверительной вероятности 0,95:

A_i	−23091	2845	32,74	51,72	$1{,}550 \cdot 10^{-3}$	36,29
δA_i	7174	1758	10,0	7,78	$0{,}21 \cdot 10^{-3}$	1,78

Таблица 51. Экспериментальные $\Delta H_э$ и вычисленные $\Delta H_в$ по уравнению (5.80) значения энтальпии карбидов ниобия при различных температурах, кДж/моль

$NbC_{0,99}$ ($x = 0{,}01$)				$NbC_{0,91}$ ($x = 0{,}09$)				$NbC_{0,86}$ ($x = 0{,}14$)				$NbC_{0,75}$ ($x = 0{,}25$)			
T, К	$\Delta H_э$	$\Delta H_в$	Δ, %	T, К	$\Delta H_э$	$\Delta H_в$	Δ, %	T, К	$\Delta H_э$	$\Delta H_в$	Δ, %	T, К	$\Delta H_э$	$\Delta H_в$	Δ, %
1297	45,820	46,208	+0,9	1233	39,750	40,024	+0,7	1271	41,580	40,628	−2,3	1443	46,950	47,570	+1,3
1448	56,110	54,013	−2,7	1348	45,230	46,127	+2,0	1363	44,850	45,406	+1,2	1583	54,020	53,890	−0,2
1576	61,710	61,793	+0,1	1463	51,510	52,272	+1,5	1443	49,960	49,583	−0,7	1644	57,120	56,990	−0,7
1708	69,580	69,250	−0,5	1563	58,620	57,649	−1,7	1568	55,440	56,148	+1,3	1723	61,590	61,160	−0,7
1804	73,760	74,708	+1,3	1700	64,890	65,066	+0,3	1699	63,850	63,081	−1,2	1853	67,830	67,530	−0,4
1902	80,000	80,309	+0,4	1745	67,150	67,514	+0,5	1807	69,040	68,837	−0,3	1993	74,480	75,070	+0,8
2003	86,860	86,113	−0,9	1811	70,370	71,110	+1,1	1902	73,740	73,930	+0,3	2108	81,210	81,070	−0,2
2101	92,550	91,775	−0,8	1900	75,560	75,997	+0,6	2011	79,830	79,808	±0,0				
2208	97,610	97,990	+0,4	2010	82,300	82,063	−0,3	2101	85,360	84,690	−0,8				
2298	103,550	103,246	−0,3	2108	87,150	87,499	+0,4	2215	91,550	90,909	−0,7				
2396	108,490	108,998	+0,5												
2496	114,730	114,897	+0,2												

Т а б л и ц а 52. Сравнение значений C_p', полученных на основе выражений (5.64) . . . (5.67), с C_p'', рассчитанными по уравнению (5.81), Дж/(моль · К)

T, К	$NbC_{0,99}$ (x = 0,01)			$NbC_{0,91}$ (x = 0,09)			$NbC_{0,86}$ (x = 0,14)			$NbC_{0,75}$ (x = 0,25)		
	C_p'	C_p''	Δ	C_p'	C_p''	Δ	C_p'	C_p''	Δ	C_p'	C_p''	Δ
1300	54,14	55,42	+1,28	53,14	53,09	−0,05	51,80	51,88	+0,08	48,41	49,84	+1,43
1400	54,58	55,73	+1,15	53,53	53,40	−0,13	52,15	52,19	+0,04	48,89	50,15	+1,26
1500	55,01	56,04	+1,03	53,90	53,71	−0,19	52,50	52,50	±0,00	49,36	50,45	+1,10
1600	55,45	56,35	+0,90	54,30	54,02	−0,28	52,85	53,81	−0,04	49,89	50,77	+0,88
1700	55,89	56,66	+0,77	54,69	54,33	−0,36	53,20	53,12	−0,08	50,32	51,08	+0,76
1800	56,32	56,97	+0,65	55,07	54,64	−0,43	53,54	53,43	−0,11	50,79	51,39	+0,60
1900	56,76	57,28	+0,52	55,46	54,95	−0,51	53,89	53,74	−0,15	51,27	51,70	+0,43
2000	57,20	57,59	+0,39	55,84	55,26	−0,58	54,24	54,05	−0,19	51,74	52,01	+0,27
2100	57,63	57,90	+0,27	56,23	55,57	−0,66	54,59	54,36	−0,23	52,22	52,32	+0,10
2200	58,07	58,21	+0,14	56,61	55,88	−0,73	54,94	54,67	−0,27	52,70	52,63	−0,07
2300	58,51	58,52	+0,01									
2400	58,94	58,83	−0,11									
2500	59,38	59,14	−0,24									

Видно, что все коэффициенты являются статистически значимыми.

Таким образом, для описания температурно-концентрационной зависимости энтальпии и теплоемкости системы NbC_{1-x} принимаются полиномы (5.80) и (5.81) соответственно.

Подставляя в уравнение (5.81) значения T = 1200 К, а затем подставляя полученный результат в (5.69), для зависимости абсолютной энтропии от параметра x в формуле NbC_{1-x} при 1200 К находим

$$S^{\circ}_{1200} = 101{,}55 - 34{,}94x + 38{,}84x^2 . \quad (5.82)$$

Используя это соотношение и уравнение (5.81), получаем выражение температурно-концентрационной зависимости энтропии системы NbC_{1-x} для интервала 1200 . . . 2200 К, Дж/(моль · К):

$$S^{\circ}_T = 119{,}11 \lg T + 3{,}100 \cdot 10^{-3} T - 80{,}01x \lg T +$$
$$+ 83{,}58x^2 \lg T + 211{,}37x - 218{,}46x^2 - 268{,}87. \quad (5.83)$$

Для этого же температурного интервала полином температурно-концентрационной зависимости приведенной энергии Гиббса имеет вид, Дж/(моль · К):

$$\Phi'_T = 119{,}11 \lg T + 1{,}550 \cdot 10^{-3} T + 23091 T^{-1} - 2845{,}3x T^{-1} -$$
$$- 80{,}01x \lg T + 83{,}58x^2 \lg T + 244{,}11x - 254{,}75x^2 - 320{,}59. \quad (5.84)$$

Исходя из концентрационной зависимости стандартной теплоты образования системы NbC_{1-x} (5.56) и приведенных здесь соотношений в работе [85] с шагом по температуре 100 К и по параметру x = 0,05 получена температурная зависимость энергии Гиббса образования карбидов ниобия в области гомогенности для реакции

$$Nb + (1-x)\,C = NbC_{1-x} . \quad (5.85)$$

При этом использованы соотношения (4.34) и (4.35) и величины Φ'_T(Nb) из [126] и Φ'_T(C) из [132].

По соотношениям (5.80), (5.81), (5.83), (5,84) и (5.56) на ЭВМ ЕС-1020 получены таблицы термодинамических свойств карбидов ниобия в области гомогенности и изобарных потенциалов реакции (5.85) (ΔG°_T) в интервале 1200 . . . 2200 К (см. приложения).

Энергии Гиббса образования всех карбидов ниобия оказались практически линейными функциями температуры. Это позволило выразить их температурную зависимость уравнением

$$\Delta G^{\circ}_T = A + BT . \quad (5.86)$$

В табл. 53 приведены коэффициенты уравнения (5.86) для карбидов различного состава в области гомогенности. Там же представлено максимальное отклонение (Δ_{max}) табличных данных от рассчитанных по уравнению (5.86). Видно, что энергия Гиббса образования карбидов ниобия мало зависит от температуры.

Таблица 53. Коэффициенты уравнений температурной зависимости энергии Гиббса образования (Дж/моль) карбидов ниобия в области гомогенности

x в формуле NbC_{1-x}	$-A$	B	Δ_{max}, %
0,00	133374	−0,422	0,004
0,05	131683	0,084	0,03
0,10	129687	0,322	0,03
0,15	127673	0,283	0,18
0,20	124784	0,000	0,05
0,25	121849	0,581	0,02
0,30	118623	1,420	0,03

Ошибка приведенных в приложении значений $H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298}$, S°_T, Φ'_T для карбидов ниобия оценивается величиной 1,5...2 %, а ошибка в значениях C_p — величиной 2,5...3,0 %. Необходимо отметить, что полученные значения ΔG°_T для карбида ниобия, близкого к стехиометрическому, во всем температурном интервале в пределах 1,5 % согласуются с данными [125, 150]. Теплоемкость низшего карбида ниобия в интервале 20...320 К исследована авторами [110]. Результаты исследования представлены на рис. 29.

Гельд и Кусенко [113] исследовали температурную зависимость энтальпии низшего карбида ниобия в интервале 298...1800 К. Для $NbC_{0,5}$ получено следующее уравнение температурной зависимости энтальпии, Дж/моль:

$$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298} = 33{,}221T + 3{,}138 \cdot 10^{-3}T^2 + 4{,}2886 \cdot 10^5 T^{-1} - 11615. \qquad (5.87)$$

Исходя из (5.87) уравнение температурной зависимости теплоемкости $NbC_{0,5}$ имеет вид

$$C_p = 33{,}221 + 6{,}276 \cdot 10^{-3}T - 4{,}2886 \cdot 10^5 T^{-2}. \qquad (5.88)$$

Основываясь на данных [110, 113], Стормс [9] получил таблицу термодинамических свойств $NbC_{0,5}$ (табл. 54).

Согласно [177] энтальпия образования $NbC_{0,5}$, определенная калориметрическим путем, составляет −97,48 ± 2,5 кДж/моль. Температурная зависимость энергии Гиббса образования $NbC_{0,5}$ по реакции

$$Nb + {}^1/_2C = NbC_{0,5}, \qquad (5.89)$$

по данным [150], выражается уравнением, Дж/моль:

$$\Delta G^{\circ}_T = -89538 - 9{,}12T \lg T + 32{,}43T + 1{,}61 \cdot 10^{-3}T^2 + 0{,}092T^{-1}. \qquad (5.90)$$

Уравнение (5.90) применяют для интервала температур 298...1800 К.

Таблица 54. Термодинамические свойства $NbC_{0,5}$ в интервале 298...3000 К (β-Nb_2C)

T, К	$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298}$, Дж/моль	C_p, Дж/(моль · К)	S°_T Дж/(моль · К)	Φ'_T Дж/(моль · К)
298,15	0,00	31,76	32,05	32,05
300	58,79	31,78	32,25	32,05
400	3298	32,99	41,56	33,31
500	6653	34,13	49,04	35,73
600	10130	35,23	55,35	38,49
700	13700	36,27	60,88	41,30
800	17380	37,27	65,77	44,06
900	21150	38,22	70,21	46,74
1000	25020	39,12	74,31	49,29
1100	26970	39,98	78,07	57,71
1200	33010	40,79	81,59	54,06
1300	37130	41,56	84,89	56,32
1400	41320	42,30	87,99	58,45
1500	45560	42,99	90,92	60,54
1600	49920	43,60	93,72	62,09
1700	54310	44,18	96,40	64,43
1800	58750	44,73	98,91	66,27
1900	63260	45,23	101,3	68,07
2000	67780	45,65	103,7	69,79
2100	72380	46,07	105,9	71,46
2200	76990	46,44	108,1	73,05
2300	81670	46,74	110,1	74,64
2400	86360	46,99	112,1	76,15
2500	91040	47,24	114,1	77,65
2600	95770	47,40	115,9	79,08
2700	100540	47,53	117,7	80,46
2800	105310	47,61	119,5	81,84
2900	110040	47,66	121,1	83,18
3000	114810	47,66	122,7	84,43

5.3. КАРБИДЫ ТАНТАЛА

Истинная теплоемкость кубического карбида тантала при низких температурах (50...300 К) исследована авторами [179]. Карбид содержал, % (по массе): 4,20 $C_{общ}$; 4,23 $C_{связ}$. Молекулярная масса карбида составляла 192,89 у.е.

Экспериментальные данные представлены в табл. 55 [179]. Стандартная энтропия TaC, по данным [179], составляет 43,40 ± 0,33 Дж/ /(моль · К).

Авторы [81] для температурной зависимости теплоемкости Дж/ /(моль · К), карбида TaC в интервале 298...2000 К приводят уравнение

Т а б л и ц а 55. **Теплоемкость карбида тантала при низких температурах, Дж/(моль · К) [179]**

T, К	C_p	T, К	C_p	T, К	C_p
54,6	9,519	114,7	20,40	234,5	32,27
62,1	11,54	134,8	22,65	253,1	33,93
71,7	13,80	154,5	24,69	275,1	35,25
80,2	15,63	174,2	26,68	293,9	35,44
84,4	16,33	194,3	28,63	298,16	36,78
94,5	17,87	214,6	30,51	–	–

$$C_p = 30{,}46 + 6{,}904 \cdot 10^{-3} T. \qquad (5.91)$$

Однако стандартная теплоемкость, рассчитанная по этому уравнению, отличается от данных [179] более чем на 13 %, что свидетельствует о надежности уравнения (5.91).

Энтальпию карбида тантала в интервале 1300...2850 К исследовал Левинсон [62]. Исследование выполнено методом смешения на установке, описанной в [43]. Погрешность определения энтальпии составляет ± 1,8 %. Карбид содержал, % (по массе): 92,14 Ta; 6,21 C; 0,2 Fe; 0,5 Nb; 0,9 W и незначительное количество свободного углерода. Приведенное в [62] уравнение энтальпии имеет вид, Дж/моль:

$$H_T^\circ - H_{310}^\circ = 47{,}723T + 2{,}766 \cdot 10^{-3} T^2 - 19330. \qquad (5.92)$$

Тогда уравнение теплоемкости будет выражаться следующей зависимостью, Дж/(моль · К):

$$C_p = 47{,}723 + 5{,}532 \cdot 10^{-3} T. \qquad (5.93)$$

В работе [138] рассмотрена температурная зависимость энтальпии карбида тантала в интервале 1000...3000 К. Молекулярная масса карбида составляла 109,96 у.е. Для указанного интервала температур справедливо следующее уравнение энтальпии, Дж/моль:

$$H_T^\circ - H_{298,15}^\circ = 44{,}60T + 3{,}215 \cdot 10^{-3} T^2 + 7{,}606 \cdot 10^5 T^{-1} - 16134. \qquad (5.94)$$

Уравнение теплоемкости, по данным этой работы, имеет вид, Дж/ /(моль · К):

$$C_p = 44{,}60 + 6{,}430 \cdot 10^{-3} T - 7{,}606 \cdot 10^5 T^{-2}. \qquad (5.95)$$

В работе [187] рассмотрена температурная зависимость энтальпии образца, содержащего 99,3 % (по массе) TaC и 0,7 % (по массе) C. Исследование выполнено методом смешения в интервале 373...3526 К с ошибкой, не превышающей 2 %. В значение энтальпии внесена поправка на содержание 0,7 % свободного углерода. Уравнения температурной зависимости энтальпии, Дж/моль, и теплоемкости, Дж/(моль · К), по данным [187], имеют вид

$$H_T^\circ - H_{273}^\circ = 46{,}018T + 1{,}857 \cdot 10^{-3} T^2 + 2{,}826 \cdot 10^5 T^{-1} + 1{,}695 \cdot 10^9 \exp(-39000/T); \qquad (5.96)$$

$$C_p = 46{,}018 + 3{,}714 \cdot 10^{-3} T - 2{,}826 \cdot 10^5 T^{-2} + 6{,}620 \cdot 10^{13} T^{-2} \exp(-39000/T). \qquad (5.97)$$

И.И.Петрова и В.Я.Чеховской [139] определили истинную теплоемкость карбида тантала в интервале 1600...2300 К импульсным методом. Исследованный ими карбид содержал, % (по массе): 92,3 Ta; 6,5 $C_{общ}$; 0,35 $C_{своб}$ и 6,15 $C_{связ}$. Экспериментальные данные [139] хорошо описываются уравнением, Дж/(моль · К):

$$C_p = 46{,}36 + 6{,}643 \cdot 10^{-3} T. \qquad (5.98)$$

Ошибка определения теплоемкости карбида тантала оценена авторами [139] величиной 3,3 %.

На установке, описанной в п. 2.2, исследована температурная зависимость энтальпии карбидов тантала четырех составов в интервале 1200...2300 К [180]. Образцы карбидов тантала, изготовленные синтезом из элементов, были спрессованы в цилиндрической пресс-форме и спечены при 2700 К в вакууме $1{,}33 \cdot 10^{-3}$ Па. Масса их составляла 4...5 г, а пористость 17 %. Результаты химического анализа препаратов представлены в табл. 56.

Анализы на наличие в образцах азота и кислорода не проводились. Фазовый состав карбидов до и после измерений контролировали рентгеновским анализом по общепринятой методике. Он показал наличие в образцах одной фазы со структурой типа NaCl. Общая относительная ошибка определения энтальпии не превышала 1,5 %.

Результаты исследования энтальпии карбидов тантала приведены в табл. 57. Они удовлетворительно описываются уравнениями, Дж/моль:

Т а б л и ц а 56. **Результаты химического анализа образцов карбидов тентала, % (по массе) [180]**

Карбид	Ta	$C_{общ}$
$TaC_{0,70}$	95,5	4,4
$TaC_{0,78}$	95,3	4,7
$TaC_{0,85}$	94,7	5,3
$TaC_{0,99}$	93,9	6,1

П р и м е ч а н и е. В образцах $C_{своб}$ не обнаружено.

Таблица 57. Энтальпия, кДж/моль, карбидов тантала в области гомогенности [180]

$TaC_{0,70}$		$TaC_{0,78}$		$TaC_{0,85}$		$TaC_{0,99}$	
T, К	$H_T^o - H_{298}^o$	T, К	$H_T^o - H_{298}^o$	T, К	$H_T^o - H_{298}^o$	T, К	$H_T^o - H_{298}^o$
1205	37,440	1215	39,530	1230	41,680	1205	42,790
1315	42,590	1325	42,960	1373	48,410	1298	46,380
1425	47,680	1398	48,000	1510	55,140	1408	52,360
1520	51,070	1508	53,330	1633	61,250	1518	58,890
1598	55,150	1603	58,160	1740	66,700	1600	62,710
1688	60,000	1680	61,970	1815	71,300	1700	69,660
1780	64,250	1813	68,170	1890	74,770	1800	74,890
1888	69,240	1950	75,270	2000	81,230	1900	81,150
2000	75,050	2030	79,220	2103	87,110	1990	86,510
2098	79,520	2115	84,140	2200	92,740	2163	95,970
2190	84,580	2235	87,110				

$$TaC_{0,70}:\ H_T^o - H_{298}^o = 37{,}46T + 2{,}849 \cdot 10^{-3}T^2 - 11422; \qquad (5.99)$$

$$TaC_{0,78}:\ H_T^o - H_{298}^o = 38{,}07T + 3{,}385 \cdot 10^{-3}T^2 - 11632; \qquad (5.100)$$

$$TaC_{0,85}:\ H_T^o - H_{298}^o = 38{,}41T + 4{,}079 \cdot 10^{-3}T^2 - 12050; \qquad (5.101)$$

$$TaC_{0,99}:\ H_T^o - H_{298}^o = 39{,}26T + 5{,}067 \cdot 10^{-3}T^2 - 12134. \qquad (5.102)$$

Путем дифференцирования уравнений (5.99) ... (5.102) по температуре получены температурные зависимости теплоемкости карбидов тантала, Дж/(моль · К):

$$TaC_{0,70}:\ C_p = 37{,}46 + 5{,}698 \cdot 10^{-3}T; \qquad (5.103)$$

$$TaC_{0,78}:\ C_p = 38{,}07 + 6{,}770 \cdot 10^{-3}T; \qquad (5.104)$$

$$TaC_{0,85}:\ C_p = 38{,}41 + 8{,}158 \cdot 10^{-3}T; \qquad (5.105)$$

$$TaC_{0,99}:\ C_p = 39{,}26 + 10{,}134 \cdot 10^{-3}T. \qquad (5.106)$$

Математической обработкой данных, получаемых на основе уравнений (5.103) ... (5.106), выведено уравнение, описывающее с точностью до 3 % теплоемкость кубической фазы карбида тантала в области гомогенности для интервала 1200...2200 К, Дж/(моль · К):

$$C_p = 30{,}54 - 6{,}28 \cdot 10^{-3}T + (3{,}234 + 6{,}176 \cdot 10^{-3}T)e^x. \qquad (5.107)$$

В этом уравнении x – атомное отношение C : Ta.

В более поздней работе [229] приведены результаты, согласующиеся в пределах ошибки эксперимента с приведенными выше.

Отметим, что значения энтальпии карбида тантала, близкого к

стехиометрическому, приведенные в [62, 138, 170] и [9, 11], совпадают в пределах 2 %. Различие же в значениях теплоемкости, полученных авторами [62] и [11], при 2800 К достигают 19 %. Совершенно очевидна необходимость в более надежных справочных данных по термодинамическим характеристикам карбида тантала. Поэтому были рассчитаны основные термодинамические функции карбида тантала $TaC_{1,0}$ в интервале температур 0...3000 К [92]. Функции табулированы (табл. 58) на основе полученного в этой работе уравнения теплоемкости. Для получения этого уравнения использована методика, изложенная в п. 3.5, низкотемпературные данные работы [179] и коэффициент электронной теплоемкости $\gamma = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ Дж/(моль · К^2) [178, 133]. В результате на ЭВМ "Минск-22" получено уравнение, Дж/(моль · К):

$$C_p = D(265/T) + E(935/T) + 3{,}20 \cdot 10^{-3}T + 4{,}184 \cdot 10^{-5}T^{3/2}. \qquad (5.108)$$

Таблица 58. Термодинамические свойства карбида тантала $TaC_{1,0}$

T, К	C_p, Дж/(моль · К)	$H_T^o - H_0^o$, Дж/моль	S_T^o, Дж/(моль · К)	Φ_T^o, Дж/(моль · К)
1	2	3	4	5
0	0	0	–	–
10	0,0138	0,6966	0,0527	–
20	0,8996	5,192	0,3042	0,0448
30	2,900	24,56	1,000	0,1941
40	5,527	66,32	2,151	0,4924
50	8,502	136,5	3,690	0,9611
60	11,33	235,6	5,498	1,572
70	13,61	339,4	7,418	2,272
80	15,54	496,2	9,364	3,162
90	17,13	659,8	11,29	3,961
100	18,50	837,6	13,16	4,786
120	20,86	1231	16,76	6,489
140	22,90	1669	20,15	8,201
150	24,18	1903	21,74	9,050
160	24,94	2147	23,31	9,896
180	26,92	2666	26,37	11,56
200	28,82	3223	29,30	13,19
220	30,66	3819	32,13	14,78
240	32,42	4448	34,88	16,34
250	33,25	4766	36,22	17,15
260	34,07	5113	37,54	17,87
280	35,58	5807	40,12	19,37
298	36,81	6460	42,38	20,70
300	36,93	6535	42,63	20,84
400	42,13	10490	54,06	27,82

1	2	3	4	5
500	45,44	14870	63,85	34,12
600	47,66	19530	72,38	39,83
700	49,28	24370	79,87	45,06
800	50,58	29370	86,52	49,83
900	51,67	34480	92,55	54,22
1000	52,55	39690	98,07	58,41
1100	53,39	44980	103,18	62,26
1200	54,18	50380	107,86	65,98
1300	54,89	55810	112,21	69,29
1400	55,56	61340	116,32	72,51
1500	56,23	65270	120,21	75,56
1600	56,90	72590	123,85	78,45
1700	57,53	78320	127,32	81,25
1800	58,24	84100	130,62	83,89
1900	58,83	89960	133,80	86,44
2000	59,50	95860	136,82	88,87
2100	60,12	101840	139,75	91,25
2200	60,79	107910	142,54	93,51
2300	61,46	114010	145,27	95,69
2400	62,09	120210	147,90	97,82
2500	62,76	126440	150,46	99,87
2600	63,43	132760	152,93	101,88
2700	64,10	139120	155,35	103,81
2800	64,73	145560	157,69	105,69
2900	65,40	152050	159,95	107,53
3000	66,07	158660	162,21	109,33

Эмпирический коэффициент $4,184 \cdot 10^{-5}$ определен сопоставлением опытных данных работы [179] с рассчитанными по трем первым членам уравнения (5.108). Максимальное отклонение рассчитанных значений теплоемкости от экспериментальных [179] не превышает 1,5 % (среднее менее 1 %). На рис. 33 показаны относительные отклонения значений теплоемкости, полученных разными исследователями, от рассчитанных по уравнению (5.108). На этом рисунке видно, что рассчитанная кривая хорошо усредняет экспериментальные значения теплоемкости и несколько хуже — справочные данные. Следует отметить, что полученные недавно модуляционным способом значения истинной теплоемкости TaC [139] во всем температурном интервале практически совпадают с полученными на основе уравнения (5.108) (различие не выходит за пределы 0,25 %). Это подтверждает надежность разработанной методики расчета уравнений теплоемкости в широком интервале температур (см. п. 3.5).

Отметим, что полученные авторами настоящей работы значения S°_{298} и C_{p298} для $TaC_{1,0}$ практически полностью совпадают с приведенными в работе [112].

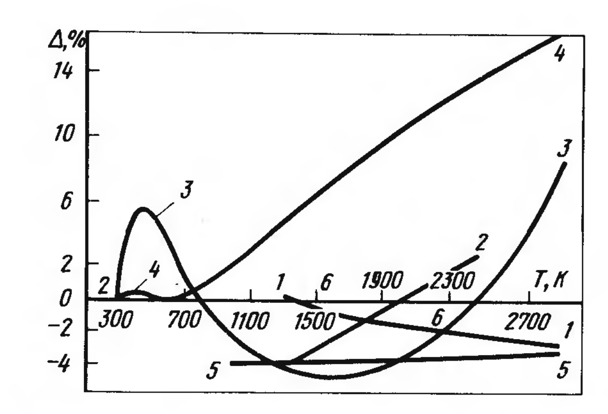


Рис. 33. Отклонение значений теплоемкости карбида тантала, полученных разными авторами, от рассчитанных по уравнению (5.108):
1 – [62]; *2* – [180]; *3* – [9]; *4* – [11]; *5* – [138]; *6* – [139]

Величины энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса (см. табл. 58) характеризуются ошибками порядка 1,5...2 %. Ошибка же в значениях теплоемкости не выходит, по-видимому, за пределы 2,5...3 %.

Абсолютную энтропию карбидов тантала [180] определяли по методике, изложенной в п. 3.6, с использованием C_{p1200}, полученных из уравнения (5.106), и S°_{1200} — из табл. 58, а также аналогичных данных для металлического тантала, взятых из [126]. В результате получено соотношение между теплоемкостью и энтропией системы TaC_{1-x} при 1200 К, Дж/(моль · К):

$$S^\circ_{1200} = 1,2592 C_{p1200} + 43,11. \qquad (5.109)$$

Подстановкой в это уравнение значения C_{p1200} из выражений (5.103) ... (5.106) получены следующие значения S°_{1200}, Дж/(моль · К): 107,86; 103,80; 101,27 и 100,08 для карбидов $TaC_{0,99}$, $TaC_{0,85}$, $TaC_{0,78}$ и $TaC_{0,70}$ соответственно.

С использованием этих значений на основе уравнений (5.103) ... (5.106) получены следующие выражения для температурной зависимости энтропии карбидов, Дж/(моль · К):

$$TaC_{0,99}: \quad S^\circ_T = 90,42 \lg T + 10,134 \cdot 10^{-3} T - 182,66; \qquad (5.110)$$

$$TaC_{0,85}: \quad S^\circ_T = 88,46 \lg T + 8,158 \cdot 10^{-3} T - 178,32; \qquad (5.111)$$

$$TaC_{0,78}: \quad S^\circ_T = 87,68 \lg T + 6,770 \cdot 10^{-3} T - 176,77; \qquad (5.112)$$

$$TaC_{0,70}: \quad S^\circ_T = 79,36 \lg T + 5,698 \cdot 10^{-3} T - 151,08. \qquad (5.113)$$

На основе известного термодинамического соотношения получены

уравнения температурной зависимости приведенной энергии Гиббса карбидов, Дж/(моль · К):

$$TaC_{0,99}: \Phi'_T = 90{,}42 \lg T + 5{,}067 \cdot 10^{-3} T + 12134 T^{-1} - 221{,}92; \quad (5.114)$$

$$TaC_{0,85}: \Phi'_T = 88{,}46 \lg T + 4{,}079 \cdot 10^{-3} T + 12050 T^{-1} - 216{,}73; \quad (5.115)$$

$$TaC_{0,78}: \Phi'_T = 87{,}67 \lg T + 3{,}385 \cdot 10^{-3} T + 11632 T^{-1} - 214{,}84; \quad (5.116)$$

$$TaC_{0,70}: \Phi'_T = 79{,}36 \lg T + 2{,}849 \cdot 10^{-3} T + 11422 T^{-1} - 188{,}54. \quad (5.117)$$

Уравнения (5.99) . . . (5.103) и (5.110) . . . (5.117) могут быть использованы для определения соответствующих термодинамических свойств в интервале 1200 . . . 2300 К.

Исследования стандартных теплот образования кубических карбидов тантала рассмотрены во многих работах, в частности в [112]. Важнейшими из них являются [182 . . . 186]. Согласно результатам [184, 185] концентрационная зависимость стандартных теплот образования системы TaC_x определяется следующим уравнением, кДж/моль:

$$\Delta H^{o}_{f298} = -(59{,}83 + 88{,}55x). \quad (5.118)$$

При пересчете этого уравнения для формулы TaC_{1-x} получим, кДж/моль:

$$\Delta H^{o}_{f298} = 82{,}55x - 142{,}38. \quad (5.119)$$

В работе [85] экспериментальные данные (см. табл. 57) обработаны методом наименьших квадратов на ЭВМ ЕС-1020, в результате чего получено уравнение температурно-концентрационной зависимости энтальпии типа (3.31). Тип аппроксимирующего уравнения выбран по аналогии с уравнениями для других кубических карбидов металлов V группы, так как на основе экспериментальных данных [180] эту задачу решить трудно из-за неопределенности зависимости энтальпии от параметра x при разных температурах.

В результате получено следующее выражение температурно-концентрационной зависимости энтальпии системы TaC_{1-x}, Дж/моль:

$$H^{o}_{T} - H^{o}_{298} = 41{,}40T + 4{,}678 \cdot 10^{-3} T^2 + 25034x - 31{,}74xT - 4{,}150x^2 T - 14488. \quad (5.120)$$

Среднее квадратическое отклонение экспериментальных данных от рассчитанных по этому уравнению составляет 354 Дж/моль.

В табл. 59 представлено сравнение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (5.120) при тех же температурах значений энтальпии. Видно, что ошибка аппроксимации ни в одном из случаев не превышает ошибку эксперимента, которая согласно [180] равна 1,5 %.

Дифференцированием уравнения (5.120) получена температур-

Таблица 59. Экспериментальные $\Delta H_э$ и вычисленные $\Delta H_в$ по уравнению (5.120) значения энтальпии карбидов тантала при различных температурах, кДж/моль

$TaC_{0,99}$ (x = 0,01)				$TaC_{0,85}$ (x = 0,15)				$TaC_{0,72}$ (x = 0,22)				$TaC_{0,70}$ (x = 0,30)			
T, К	$\Delta H_э$	$\Delta H_в$	Δ, %	T, К	$\Delta H_э$	$\Delta H_в$	Δ, %	T, К	$\Delta H_э$	$\Delta H_в$	Δ, %	T, К	$\Delta H_э$	$\Delta H_в$	Δ, %
1205	42,790	42,060	−0,7	1230	41,680	41,300	−0,9	1215	39,530	39,500	−0,1	1205	37,440	37,800	+0,9
1298	46,380	46,970	+1,3	1373	48,410	48,260	−0,3	1325	44,471	44,570	+0,2	1315	42,590	42,540	−0,1
1408	52,360	52,880	+1,0	1510	55,140	55,120	±0,0	1398	48,000	47,990	±0,0	1425	47,680	47,410	−0,5
1518	58,890	58,906	±0,0	1633	61,250	61,420	+0,3	1508	53,330	53,250	−0,1	1520	51,070	51,718	+1,3
1600	61,710	63,470	+1,2	1740	66,700	67,020	+0,5	1603	58,160	57,890	−0,5	1598	55,150	55,310	+0,3
1700	69,660	69,120	−0,8	1815	71,300	71,010	−0,4	1680	61,970	61,710	−0,4	1688	60,000	59,530	−0,8
1800	74,890	74,870	±0,0	1890	74,770	75,050	+0,4	1813	68,170	68,430	+0,4	1780	64,250	63,920	−0,5
1900	81,150	80,710	−0,5	2000	81,230	81,070	−0,2	1950	75,270	75,530	+0,3	1888	69,240	69,180	−0,1
1990	86,510	86,040	−0,5	2103	87,110	86,810	−0,3	2030	79,220	79,760	+0,7	2000	75,050	74,740	−0,4
2163	95,970	96,510	+0,6	2200	92,740	92,300	−0,5	2115	84,140	84,310	+0,2	2098	79,520	79,710	+0,2
–	–	–	–	–	–	–	–	2235	90,580	90,860	+0,3	2190	84,580	84,450	−0,1

но-концентрационная зависимость теплоемкости системы TaC_{1-x}, Дж/(моль · К):

$$C_p = 41{,}40 + 9{,}356 \cdot 10^{-3} T - 31{,}74x - 4{,}15x^2. \qquad (5.121)$$

В табл. 60 приведено сравнение величин теплоемкости, вычисленных по уравнениям для отдельных составов, с полученными по соотношению (5.121). Видно, что в основном уравнение (5.121) описывает теплоемкость системы TaC_{1-x} с ошибкой около 1,5 % и только для состава $TaC_{0,70}$ отклонение достигает 3 . . . 4 %.

Адекватность аппроксимирующего полинома энтальпии видна также из следующих данных, где представлены доверительные границы коэффициентов этого полинома для доверительной вероятности 0,95:

A_i	−14488	25034	−31,74	41,40	$4{,}678 \cdot 10^{-3}$	−4,15
δA_i	3990	6390	4,47	4,68	$1{,}38 \cdot 10^{-3}$	0,73

Видно, что все коэффициенты полинома (5.120) являются статистически значимыми.

Таким образом, для описания температурно-концентрационной зависимости энтальпии и теплоемкости системы TaC_{1-x} примем уравнения (5.120) и (5.121) соответственно.

Подставляя в уравнение (5.121) значение T = 1200 К, а затем полученный результат — в (5.109), для зависимости энтропии от параметра x в формуле TaC_{1-x} при 1200 К находим, Дж/(моль · К):

$$S^\circ_{1200} = 109{,}38 - 39{,}97x - 5{,}23x^2. \qquad (5.122)$$

Используя это соотношение и уравнение (5.121), получаем выражение температурно-концентрационной зависимости энтропии системы TaC_{1-x} для интервала 1200 . . . 2300 К, Дж/(моль · К):

$$S^\circ_T = 95{,}34 \lg T + 9{,}356 \cdot 10^{-3} - 73{,}10x \lg T -$$
$$- 9{,}56x^2 \lg T + 185{,}07x + 24{,}19x^2 - 195{,}38. \qquad (5.123)$$

Для того же температурного интервала полином температурно-концентрационной зависимости приведенной энергии Гиббса имеет вид, Дж/(моль · К):

$$\Phi'_T = 95{,}34 \lg T + 4{,}678 \cdot 10^{-3} T - 73{,}10x \lg T - 9{,}56x^2 \lg T +$$
$$+ 14488T^{-1} - 25034xT^{-1} + 216{,}81x + 28{,}34x^2 - 236{,}78. \qquad (5.124)$$

Исходя из зависимости стандартной теплоты образования системы TaC_{1-x} от параметра x (5.119) и приведенных здесь соотношений, в работе [85] рассчитана температурная зависимость энергии Гиббса образования карбидов тантала в области гомогенности из элементов по уравнению реакции

$$Ta + (1 - x)\,C = TaC_{1-x}. \qquad (5.125)$$

Таблица 60. Сравнение значений C'_p, полученных на основе выражений (5.103) . . . (5.106), с C''_p, рассчитанными по уравнению (5.121), Дж/(моль · К)

T, К	$TaC_{0,99}$ (x = 0,01)			$TaC_{0,85}$ (x = 0,15)			$TaC_{0,78}$ (x = 0,22)			$TaC_{0,70}$ (x = 0,30)		
	C'_p	C''_p	Δ, %	C'_p	C''_p	Δ, %	C'_p	C''_p	Δ, %	C'_p	C''_p	Δ, %
1200	51,42	52,31	+1,73	48,20	47,78	−0,87	46,19	45,45	−1,60	44,30	42,73	−3,54
1300	52,43	53,26	+1,60	49,02	48,70	−0,65	46,87	46,40	−1,00	44,87	43,68	−2,65
1400	53,45	54,18	+1,37	49,83	49,66	−0,30	47,55	47,32	−0,42	45,44	44,60	−1,85
1500	54,46	55,10	+1,17	50,65	50,58	−0,14	48,23	48,24	−0,02	46,01	45,52	−1,06
1600	55,47	56,06	+1,06	51,46	51,51	+0,12	48,90	49,20	+0,61	46,58	46,48	−0,21
1700	56,49	56,99	+0,88	52,28	52,47	+0,36	49,58	50,12	+1,09	47,15	47,40	+0,53
1800	57,50	57,91	+0,71	53,09	53,39	+0,56	50,26	51,04	+1,55	47,72	48,37	+1,36
1900	58,51	58,87	+0,62	53,91	54,31	+0,74	50,93	52,01	+2,12	48,29	49,29	+2,07
2000	59,53	59,79	+0,44	54,73	55,27	+0,99	51,61	52,93	+2,56	48,86	50,21	+2,76
2100	60,64	60,75	+0,18	55,54	56,19	+1,17	52,29	53,85	+2,98	49,43	51,17	+3,52
2200	61,55	61,67	+0,19	56,36	57,11	+1,33	52,96	54,81	+3,49	50,00	52,09	+4,18
2300	62,57	62,59	+0,11	57,17	58,07	+1,57	53,64	55,73	+3,90	50,57	53,01	+4,82

Т а б л и ц а 61. Коэффициенты уравнений температурной зависимости энергии Гиббса образования (Дж/моль) карбидов тантала в области гомогенности

Значение x в формуле TaC_{1-x}	$-A$	B	Δ_{max}, %
0,00	140064	–2,822	0,32
0,05	135905	–2,105	0,29
0,10	131937	–1,291	0,29
0,15	127926	–0,473	0,26
0,20	123951	0,379	0,23
0,25	120010	1,266	0,20
0,30	116106	2,188	0,06

Расчет проведен по уравнениям (3.103) и (3.104). Для определения величин $\Delta\Phi'_T$ использованы значения Φ'_T (Ta) из [126] и Φ'_T (C) из [132].

По соотношениям (5.119) – (5.121), (5.123), (5.124) на ЭВМ ЕС-1020 получены таблицы термодинамических свойств карбидов тантала в области гомогенности с шагом по температуре 100 К и по параметру x = 0,05. В таблицы включена также температурная зависимость изобарного потенциала реакции (5.125) (ΔG°_T). Температурный интервал табулирования 1200 . . . 2500 К (см. приложение). Энергии Гиббса образования всех карбидов тантала оказались практически линейными функциями температуры. Это позволило выразить их температурную зависимость уравнением

$$\Delta G^\circ_T = A + BT. \quad (5.126)$$

В табл. 61 приведены коэффициенты уравнения (5.126) для карбидов тантала различного состава в области гомогенности.

Там же представлено максимальное отклонение (Δ_{max}) табличных данных от рассчитанных по уравнению (5.126). Видно, что энергия Гиббса образования карбидов тантала в области гомогенности мало зависит от температуры, причем для богатых углеродом карбидов она уменьшается с ростом температуры, а для бедных незначительно возрастает.

Отметим, что полученные авторами значения ΔG°_T для карбида тантала $TaC_{1,0}$ во всем температурном интервале в пределах 1,5 % согласуются с приведенными в [125, 150].

Ошибка приведенных в приложении значений Φ'_T, $H^\circ_T - H^\circ_{298}$, S°_T для карбидов тантала оценивается величиной 1,5 . . . 2 %, а ошибка в значениях C_p – величиной 2,5 . . . 3,0 %. Точность величины ΔG°_T определяется в основном точностью величин стандартных теплот образования карбидов тантала (~ 2,5 %).

Исследования по определению энтальпии и теплоемкости низшего карбида тантала неизвестны. В работах [182, 183] даны значения стандартных энтальпий образования низшего карбида тантала двух составов. Согласно результатам этих работ $\Delta H^\circ_{f\,298}$ ($TaC_{0,38}$) = –64,85 Дж/моль, а $\Delta H^\circ_{f\,298}$ ($TaC_{0,50}$) = –71,13 Дж/моль.

В работе [150] температурная зависимость изменения энергии Гиббса вследствие реакции

$$2Ta + C = Ta_2C \quad (5.127)$$

выражена уравнением, Дж/моль:

$$\Delta G^\circ_T = -142243 + 5{,}573T. \quad (5.128)$$

Уравнение (5.128) справедливо для интервала 298 . . . 3000 К.

Глава 6. ТЕРМОДИНАМИКА КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ VI ГРУППЫ

6.1. КАРБИДЫ ХРОМА

Хром с углеродом образует три соединения: Cr_3C_2, Cr_7C_3 и Cr_3C_6.

Теплоемкость карбида Cr_3C_2 при низких температурах была изучена авторами [355, 356]. Данные этих работ весьма близки между собой. Остановимся на результатах более поздней работы [355]. Образцы для исследования были получены при нагревании смеси из 75 % Cr_2C_3 и 25 % ламповой сажи до 1800 К в водородной печи. Химическим анализом установлено наличие в образцах 13,2 ± 0,4 % (по массе) С и 86,2 % (по массе) Cr. Исследование приведено с помощью адиабатического калориметра в интервале 13 . . . 300 К. Ошибка в определении теплоемкости оценена автором 0,25 . . . 0,5 %. Такой же ошибкой характеризуются значения и других термодинамических функций, которые, по данным [355], приведены в табл. 62.

Авторы [357] с помощью калориметра смешения Бунзена исследовали температурную зависимость энтальпии Cr_3C_2 в интервале 300 . . . 1200 К. Исследования проводили на том же образце, что и авторы [355]. Ошибка исследования не превышала 0,9 %. Приведенное в [357] уравнение энтальпии имеет вид, Дж/моль:

$$H^\circ_T - H^\circ_{298} = 109{,}58T + 19{,}83 \cdot 10^{-3} T^2 + 19{,}748 \cdot 10^5 T^{-1} - 38648. \quad (6.1)$$

Исходя из (6.1), для теплоемкости карбида Cr_3C_2 имеем, Дж/(моль · К):

$$C_p = 109{,}58 + 39{,}66 \cdot 10^{-3} T - 19{,}748 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (6.2)$$

Основываясь на данных [355, 357], Э.Стормс [9] получил таблицу основных термодинамических свойств Cr_3C_2 (табл. 63).

Т а б л и ц а 62. Термодинамические свойства кербида хрома Cr_3C_2

T, К	C_p, Дж/(моль · К)	$H^o_T - H^o_0$, Дж/моль	S^o_T, Дж/(моль · К)	Φ'_T, Дж/(моль · К)
25	1,088	12,30	0,707	0,213
50	6,163	81,34	2,711	1,084
75	17,96	382,6	7,268	2,163
100	31,57	1003	14,21	4,184
125	44,32	1952	22,64	7,021
150	56,40	3211	31,78	10,37
175	66,32	4751	41,29	14,13
200	75,10	6519	50,76	18,17
225	81,80	8485	60,01	22,30
250	88,78	10610	68,93	26,52
275	94,43	12900	77,65	30,75
298	98,45	15150	85,44	34,63

Т а б л и ц а 63. Термодинамические свойства Cr_3C_2

T, К	$H^o_T - H^o_{298}$, Дж/моль	C_p, Дж/(моль · К)	S^o_T, Дж/(моль · К)	Φ'_T, Дж/(моль · К)
298,15	0,00	98,41	85,48	85,48
300	98,95	98,78	86,11	85,48
400	10929	114,35	116,85	89,62
500	22832	123,13	143,46	97,18
600	35411	129,28	166,43	107,31
700	48451	134,30	186,77	117,23
800	62295	138,57	204,97	127,15
900	76353	142,46	221,54	136,69
1000	90801	146,23	236,73	145,98
1100	105600	149,87	250,91	154,89
1200	120160	153,38	264,09	163,42
1300	136310	156,77	276,39	171,58
1400	152130	160,16	288,19	179,49
1500	168320	163,67	299,36	187,15
1600	184890	166,94	310,03	194,55
1700	201110	170,33	320,20	201,58
1800	218530	173,71	330,11	208,48
1900	236480	177,23	339,53	215,14
2000	254300	180,62	348,69	221,54
2100	272630	184,01	357,60	227,81
2200	291210	187,40	366,26	233,96
2300	310030	190,91	374,67	239,86
2400	329360	194,30	382,83	245,64
2500	348950	197,81	390,86	251,29

В интервале 298,15 ... 1600 К данные по энтальпии Cr_3C_2 характеризуются ошибкой ± 0,7 %. Выше 1600 К, где значения энтальпии получены путем экстраполяции, ошибку не оценивали.

Согласно данным [358] стандартная энтальпия образования Cr_3C_2 составляет −97,07 ± 4,0 кДж/моль. Практически совпадающее с этим значением значение энтальпии образования получили и авторы [7].

Зависимость энергии Гиббса образования Cr_3C_2 от температуры по реакции

$$3Cr + 2C = Cr_3C_2 \qquad (6.3)$$

выражается уравнением, Дж/моль [150]:

$$\Delta G^o_T = -35564 - 21{,}04T. \qquad (6.4)$$

Уравнение (6.4) справедливо для интервала 298 ... 2170 К. Для реакции

$$^5/_3\,Cr_7C_3 + C = {}^7/_5\,Cr_3C_2 \qquad (6.5)$$

температурная зависимость изменения энергии Гиббса согласно [81] выражается уравнением, Дж/моль:

$$\Delta G^o_T = -13389 - 0{,}84T. \qquad (6.6)$$

Это уравнение используют для интервала 298 ... 1673 К.

Теплоемкость карбида Cr_7C_3 при низких температурах (54 ... 295 К) исследована авторами [356]. Образец имел следующий химический состав, % (по массе): 90,62 Cr; 9,00 C; 0,35 Si. Исследование проведено в адиабатическом калориметре. Ошибка исследования 0,5 %. Экспериментальные данные [356] приведены в табл. 64.

На том же образце авторы [359] методом смешения исследовали температурную зависимость энтальпии Cr_7C_3 в интервале 480 ... 1600 К. Получены следующие уравнения энтальпии, Дж/моль, и теплоемкости, Дж/(моль · К):

Т а б л и ц а 64. Теплоемкость Cr_7C_3 при низких температурах, Дж/моль

T, К	C_p	T, К	C_p	T, К	C_p
53,8	25,27	115,2	97,57	216,5	176,31
57,4	29,12	125,2	108,28	226,2	181,46
61,7	33,87	135,2	118,20	236,7	186,10
66,4	39,65	145,7	127,74	246,5	190,79
71,0	45,23	156,1	136,69	256,4	194,93
75,6	50,75	165,9	144,60	266,0	198,83
81,1	57,57	176,3	152,00	276,6	202,92
85,8	63,43	185,9	158,87	286,0	205,78
95,6	75,35	196,5	165,52	295,3	208,15
105,4	86,57	206,3	170,83	–	–

Т а б л и ц а 65. Термодинамические свойства Cr_7C_3

T, К	C_p, Дж/(моль · К)	$H^o_T - H^o_{298}$, Дж/моль	S^o_T, Дж/(моль · К)	Φ'_T, Дж/(моль · К)
298	208,8	0	200,8	200,8
300	209,7	387,2	202,1	200,8
400	239,2	23041	267,1	209,5
500	253,7	47768	322,2	226,7
600	262,8	73596	369,3	241,3
700	270,1	100250	410,3	267,1
800	276,9	127610	446,9	287,3
900	283,9	155640	480,0	306,9
1000	291,5	184430	510,2	325,7
1100	299,9	213970	538,3	343,8
1200	309,3	244430	565,0	361,1
1300	319,5	275850	589,9	377,8
1400	330,7	308400	614,2	393,9
1500	343,0	342080	637,3	409,2
1600	356,4	376940	659,9	424,4
1700	371,1	413250	681,8	438,7
1800	386,6	451330	703,5	452,8
1900	403,3	490570	724,9	466,6
2000	421,2	531870	746,4	480,0

$$H^o_T - H^o_{298} = 238{,}49T + 30{,}08 \cdot 10^{-3}T^2 + 42{,}275 \cdot 10^5 T^{-1} - 87964; \quad (6.7)$$

$$C_p = 238{,}49 + 60{,}16 \cdot 10^{-3}T - 42{,}275 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (6.8)$$

В работе [9] на основе результатов [356] и [359] получена таблица термодинамических свойств Cr_7C_3 (табл. 65).

Путем анализа результатов исследований энтальпии образования Cr_7C_3 авторы [358] для практического использования рекомендуют значение $\Delta H_{f\,298} = -184{,}5 \pm 40$ кДж/моль.

Температурная зависимость энергии Гиббса образования Cr_7C_3 для интервала 298 ... 2171 К по реакции

$$7Cr + 3C \rightarrow Cr_7C_3 \quad (6.9)$$

выражается уравнением [150], Дж/моль:

$$\Delta G^o_T = -174284 - 25{,}91T, \quad (6.10)$$

а для интервала 2171 ... 2938 К, Дж/моль, — выражением

$$\Delta G^o_T = -360660 - 60{,}04T. \quad (6.11)$$

Для реакции

Т а б л и ц а 65. Теплоемкость $Cr_{23}C_6$ при низких температурах, Дж/(моль · К)

T, К	C_p	T, К	C_p	T, К	C_p
54,6	71,65	113,6	298,4	215,2	532,1
58,1	83,97	124,0	333,0	225,5	547,1
62,2	98,99	134,6	365,5	236,1	560,8
66,5	116,3	144,6	392,5	245,6	573,8
70,7	133,7	154,4	411,5	255,3	585,1
75,5	153,1	164,9	442,2	266,1	597,2
80,3	172,9	174,7	462,1	276,5	609,8
84,5	189,7	185,0	483,9	285,5	616,4
93,5	226,7	195,1	502,0	295,0	621,0
103,1	261,3	205,4	517,9	—	—

$$^7/_{27}\,Cr_{23}C_6 + C = {}^{23}/_{27}\,Cr_7C_3, \quad (6.12)$$

по данным [81], температурная зависимость изменения энергии Гиббса имеет вид, Дж/моль:

$$\Delta G^o_T = -42049 - 11{,}92T. \quad (6.13)$$

При низких температурах исследована теплоемкость $Cr_{23}C_6$ [356]. Образец содержал, % (по массе): 94,21 Cr; 5,42 C и 0,2 Si. Результаты исследования, которое выполнено в адиабатическом калориметре, представлены в табл. 66.

Энтальпия карбида $Cr_{23}C_6$ рассмотрена в работе [359]. Исследования проведены на том же образце, что и в работе [356]. Исследование выполнено методом смешения, температурный интервал исследования 470 ... 1700 К. Полученные в [359] уравнения энтальпии, Дж/моль, и теплоемкости, Дж/(моль · К), имеют вид

$$H^o_T - H^o_{298} = 707{,}60T + 89{,}20 \cdot 10^{-3}T^2 + 120{,}98 \cdot 10^5 T^{-1} - 2595; \quad (6.14)$$

$$C_p = 707{,}60 + 178{,}40 \cdot 10^{-3}T - 120{,}98 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (6.15)$$

На основе результатов [356, 359] в работе [9] рассчитаны основные термодинамические свойства $Cr_{23}C_6$, которые представлены в табл. 67.

Авторы [358] исходя из анализа литературных данных для стандартной энтальпии образования $Cr_{23}C_6$ получили значение $-411{,}3 \pm 40$ Дж/моль.

Температурная зависимость изменения энергии Гиббса в результате реакции

$$^{23}/_6\,Cr + C = {}^1/_6\,Cr_{23}C_6 \quad (6.16)$$

выражается уравнением [150], Дж/моль:

Таблица 67. Термодинамические свойства $Cr_{23}C_6$

T, К	C_p, Дж/(моль · К)	$H^o_T - H^o_{298}$, кДж/моль	S^o_T, Дж/(моль · К)	Φ'_T, Дж/(моль · К)
298	624,3	0	608,7	608,7
300	626,5	1,031	612,5	608,7
400	708,1	68,410	805,5	634,5
500	750,3	141,540	968,1	685,4
600	778,6	218,070	1108	744,5
700	801,3	297,060	1230	805,2
800	822,3	378,280	1338	865,2
900	843,1	461,540	1436	923,2
1000	864,7	546,890	1526	978,7
1100	887,6	634,460	1610	1033
1200	912,3	728,390	1688	1085
1300	938,6	817,010	1762	1134
1400	967,1	912,280	1832	1181
1500	997,9	1010,400	1901	1227
1600	1030	1111,500	1966	1270
1700	1064	1090,900	2029	1314
1800	1102	1325,100	2091	1355
1900	1140	1436,700	2152	1395
2000	1182	1553,200	2211	1435

$$\Delta G^o_T = -68534 - 6{,}44T. \qquad (6.17)$$

Это уравнение пригодно для определения величины ΔG^o_T в интервале 973 . . . 1273 К.

6.2. КАРБИДЫ МОЛИБДЕНА

Молибден с углеродом образуют два соединения: Mo_2C и MoC_{1-x}. При комнатных температурах устойчив только Mo_2C, однако карбид MoC_{1-x} можно сохранить закалкой с высоких температур. Mo_2C имеет две кристаллические модификации: низкотемпературную орторомбическую, устойчивую до 1463 ± 25 К, и гексагональную, устойчивую вплоть до температур плавления. Теплоемкость α-Mo_2C при низких температурах исследована с помощью адиабатического калориметра [360]. Образец карбида содержал, % (по массе): 93,3 Mo; 5,94 $C_{связ}$ и 0,38 $C_{своб}$, что соответствует формульному выражению $Mo_2C_{1,018}$. В результаты измерений введена поправка на присутствующий в образце свободный углерод. Термодинамические свойства Mo_2C, по данным [360], приведены в табл. 68.

В табл. 69 представлены термодинамические свойства $MoC_{0,5}$ в интервале 298 . . . 3000 К [10]. Они пересчитаны к принятой здесь формуле Mo_2C.

Таблица 68. Термодинамические свойства $Mo_2C_{1,018}$

T, К	C_p, Дж/(моль · К)	$H^o_T - H^o_{20}$, Дж/моль	$S^o_T - S^o_{20}$, Дж/(моль · К)
20	0,4682	0	0
30	2,072	11,00	0,427
40	5,255	46,61	1,427
50	9,506	119,4	3,033
60	14,14	237,7	5,180
70	18,63	401,7	7,699
80	22,75	608,8	10,46
90	26,56	854,8	13,36
100	29,63	1136	16,31
120	34,95	1784	22,20
140	39,24	2527	27,92
160	43,01	33350	33,41
180	46,40	42247	38,69
200	49,41	5205	43,72
220	52,13	6222	48,53
240	54,64	7289	53,22
260	56,82	8406	57,70
280	58,95	9565	61,97
298,15	60,88	10650	65,86
300	61,08	10760	66,11

Таблица 69. Термодинамические свойства Mo_2C

T, К	$H^o_T - H^o_{298}$, кДж/моль	C_p, Дж/(моль · К)	S^o_T, Дж/(моль · К)	Φ'_T, Дж/(моль · К)
298,15	0,00	56,62	61,93	61,90
300	0,1041	56,79	62,29	61,90
400	6,150	63,38	79,61	64,26
500	12,690	67,18	94,18	68,82
600	19,550	69,86	106,7	74,10
700	26,650	71,98	117,6	79,53
800	33,930	73,77	127,3	84,97
900	41,390	75,37	136,2	90,17
1000	56,150	78,16	151,6	99,93
1200	64,630	79,38	158,4	106,6
1300	72,630	80,56	164,8	108,9
1400	80,740	81,66	170,8	113,2
1500	88,960	82,68	176,5	117,2
1600	91,280	83,71	181,8	121,0
1700	105,690	84,57	186,9	124,8
1800	114,200	85,44	191,8	128,4
1900	122,790	86,31	196,5	131,8
2000	131,460	87,02	200,9	135,2
2100	140,190	87,72	205,2	138,4
2200	149,010	88,43	209,3	141,5

T, К	$H^\circ_T - H^\circ_{298}$, кДж/моль	C_p, Дж/(моль · К)	S°_T, Дж/(моль · К)	Φ'_T Дж/(моль · К)
2300	157,870	89,06	213,2	144,6
2400	166,810	89,54	217,0	147,5
2500	175,800	90,09	220,6	150,4
2600	184,830	90,56	224,2	153,2
2700	193,910	90,95	227,7	155,8
2800	203,030	91,35	231,0	158,4
2900	212,180	91,66	234,2	161,0
3000	221,360	92,06	237,3	163,5

Путем сжигания препаратов в кислороде в калориметрической бомбе исследованы стандартные энтальпии образования карбидов молибдена [361]. При этом для Mo_2C получено выражение $\Delta H_{f298} = -46{,}02 \pm 29$ кДж/моль, а для MoC — выражение $\Delta H_{f298} = -100{,}4 \pm 4$ кДж/моль.

Согласно данным работы [9] в последнем случае образец карбида имел состав $MoC_{0,86}$ и состоял из смеси MoC и Mo_2C, что, по-видимому, должно существенно снижать указанную точность определения ΔH_{f298} для MoC.

Кубашевский и Эванс для энергии Гиббса образования Mo_2C в интервале 298 . . . 1273 К рекомендуют значение −28033 Дж/моль, а для интервала 1200 . . . 1340 К согласно [150] энергия Гиббса образования выражается уравнением, Дж/моль [150]:

$$\Delta G^\circ_T = -48953 - 7{,}66T. \qquad (6.18)$$

Стандартное значение Гиббса образования MoC, по данным [150], составляет +8368 Дж/моль.

6.3. КАРБИДЫ ВОЛЬФРАМА

Вольфрам с углеродом образуют карбиды W_2C и WC. При низких температурах оба карбида имеют ГПУ решетку. При высоких температурах β-WC имеет ГЦК решетку с периодом $a = 0{,}4215$ нм.

Температурную зависимость β-WC в интервале 1276 . . . 2642 К исследовал методом смешения Левинсон [60]. Карбид содержал, % (по массе): 93,97 W; 6,07 C и небольшое количество свободного углерода, что соответствовало формуле $WC_{0,99}$. Ошибка определения энтальпии карбида вольфрама составляла 2,0 %. Согласно [60] уравнения энтальпии, Дж/моль, и теплоемкости, Дж/(моль · К), имеют вид

$$H^\circ_T - H^\circ_{310} = 41{,}861T + 3{,}736 \cdot 10^{-3} T^2 - 13966; \qquad (6.19)$$

Таблица 70. Термодинамические свойства WC

T, К	$H^\circ_T - H^\circ_{298}$, кДж/моль	C_p, Дж/(моль · К)	$S^\circ_T - S^\circ_{298,15}$, Дж/(моль · К)
298,15	0,00	39,75	0,00
300	0,0736	39,79	0,247
400	4,145	41,58	11,95
500	8,385	43,14	21,38
600	12,770	44,60	29,37
700	17,300	45,98	36,36
800	21,970	47,24	42,59
900	26,750	48,45	48,24
1000	31,660	49,62	53,39
1100	36,670	50,71	58,16
1200	41,190	51,71	62,63
1300	47,020	52,68	66,82
1400	52,320	53,56	70,75
1500	57,730	54,39	74,48
1600	63,200	55,15	77,99
1700	68,370	55,86	81,38
1800	74,370	56,48	84,60
1900	80,050	57,07	87,65
2000	85,780	57,57	91,42
2100	91,570	58,03	93,43
2200	97,390	58,45	96,11
2300	103,250	58,74	98,74
2400	109,140	59,04	101,3
2500	115,060	59,25	103,6
2600	120,980	59,37	106,0
2700	126,930	59,45	108,2
2800	132,880	59,50	110,4
2900	138,820	59,45	112,5
3000	144,760	59,33	114,5

$$C_p = 41{,}861 + 7{,}472 \cdot 10^{-3} T. \qquad (6.20)$$

В работе [10] табулированы основные термодинамические свойства WC в интервале 298 . . . 3000 К. Результаты этой работы представлены в табл. 70.

Энтальпию образования карбидов вольфрама W_2C и WC калориметрическим методом исследовала Ма [361]. Образцы α-W_2C содержали W и WC, на которые в результате исследования внесена поправка. По результатам этой работы $\Delta H_{f298}(W_2C) = -23{,}36 \pm 2{,}5$ кДж/моль. Для α-WC по результатам этой работы получено следующее значение стандартной энтальпии образования: $-40{,}46 \pm 1{,}7$ кДж/моль. В работах [7, 158] рекомендовано также значение $\Delta H_{f298}(WC) = -31{,}15$ кДж/моль.

Стандартная энергия Гиббса образования W_2C, по данным [81], составляет +48950 Дж/моль.

Зависимость энергии Гиббса образования карбида вольфрама по реакции

$$W + C = WC \qquad (6.21)$$

в работе [81] выражена уравнением, Дж/моль:

$$\Delta G^{o}_{T} = -38074 + 1{,}674T. \qquad (6.22)$$

Это уравнение справедливо для интервала 298 . . . 2000 К.

В справочнике [150] для интервала 298 . . . 3000 К дано следующее уравнение температурной зависимости энергии Гиббса образования WC, Дж/моль:

$$\Delta G^{o}_{T} = -22530 - 15{,}98T. \qquad (6.23)$$

Видно, что согласно (6.22) энергия Гиббса образования растет с ростом температуры, а по (6.23) она уменьшается. Это свидетельствует о необходимости тщательного изучения теплоемкости карбидов вольфрама при низких температурах для точного определения их абсолютной энтропии при 298,15 К, а также дополнительных калориметрических исследований стандартных энтальпий образования карбидов вольфрама.

Глава 7. ТЕРМОДИНАМИКА КУБИЧЕСКИХ КАРБОНИТРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ IV ГРУППЫ

7.1. КАРБОНИТРИД ТИТАНА

Термодинамические свойства карбида титана приведены в п. 4.1. Прежде чем перейти к рассмотрению термодинамических свойств карбонитридов, рассмотрим работы, посвященные изучению этих свойств нитрида титана.

Теплоемкость нитрида титана при низких температурах (52,5 . . . 296,4 К) исследована адиабатическим методом [189]. Нитрид был получен нагреванием титана до 1673 К в среде очищенных азота и водорода. Он содержал, по оценке автора, 99,5 % (по массе) TiN и 0,5 % примесей (в основном соединения кремния). Экспериментальные данные [189] приведены в табл. 71.

Данные [189] с максимальной ошибкой 2 % описываются уравнением

$$C_p = 0{,}5E\,(273/T) + D\,(927/T) + 0{,}5E\,(580/T). \qquad (7.1)$$

Результаты исследования энтальпии с помощью ледяного калориметра [190] имеют лишь историческое значение и поэтому здесь не приводятся.

Таблица 71. Низкотемпературная теплоемкость нитрида титана, Дж/(моль · К) [189]

T, К	C_p	T, К	C_p	T, К	C_p	T, К	C_p
52,5	2,205	94,9	9,335	175,7	24,00	256,0	33,51
56,4	2,741	104,6	11,64	185,7	24,41	266,1	34,45
60,5	3,385	115,2	13,65	196,1	26,82	276,4	35,35
64,7	4,075	125,2	15,50	206,0	28,05	286,2	36,16
69,7	4,975	135,1	17,33	216,3	29,36	296,4	36,95
74,1	5,791	145,8	19,15	226,3	30,48	298,16	37,07
78,5	6,619	155,6	20,82	235,9	31,46	–	–
85,3	7,916	165,7	22,42	246,0	32,50	–	–

Наряду с исследованием энтальпии карбида титана проведено исследование в интервале 338 . . . 1738 К температурной зависимости энтальпии нитрида титана [117]. Образец содержал 77,04 % (по массе) Ti, что позволило автору сделать вывод о наличии в нем 99,6 % (по массе) TiN. Исследование выполнено методом смешения с использованием массивного медного калориметра. В цитируемой работе получены следующие уравнения температурной зависимости энтальпии, Дж/моль, и теплоемкости, Дж/(моль · К), нитрида титана:

$$H^{o}_{T} - H^{o}_{298} = 43{,}83T + 1{,}97 \cdot 10^{-3}T^{2} + 12{,}38 \cdot 10^{5}T^{-1} - 13360; \qquad (7.2)$$

$$C_p = 43{,}83 + 3{,}94 \cdot 10^{-3}T - 12{,}38 \cdot 10^{5}T^{-2}. \qquad (7.3)$$

Методом смешения в температурном интервале 532 . . . 2839 К исследована температурная зависимость энтальпии нитрида титана, который содержал, % (по массе): 81,3 Ti; 17,0 N; 0,87 C и 0,4 Fe [191]. Полученная в работе [11] на основе днанных [191] температурная зависимость теплоемкости имеет вид, Дж/(моль · К):

$$C_p = 35{,}335 + 18{,}152 \cdot 10^{-3}T - 3{,}2688 \cdot 10^{5}T^{-2}. \qquad (7.4)$$

Следует отметить большой разброс экспериментальных данных [191]. Определена изотерма 1003 К энтальпии нитрида титана и его твердого раствора в титане [194]. Работа выполнена для определения границ гомогенности нитрида титана и его твердого раствора в титане.

Температурная зависимость энтальпии нитридов титана различного состава в области гомогенности рассмотрена в работах [73, 195]. Состав нитридов и период их решетки, по данным этих работ, приведен в табл. 72.

Исследование температурной зависимости энтальпии нитрида титана выполнено методом смешения на установке, описанной в п. 2.2

Таблица 72. Химический состав, % (по массе), и период кристаллической решетки нитридов титана [73, 195]

Состав	До опытов		После опытов		*a*, нм
	Ti, %	N, %	Ti, %	N, %	
$TiN_{0,96}$	78,2	21,9	78,2	21,8	0,4421
$TiN_{0,84}$	80,3	19,7	80,2	19,7	0,4237
$TiN_{0,73}$	82,5	17,6	82,4	17,6	0,4232
$TiN_{0,62}$	84,6	15,3	84,6	15,4	0,4229

с использованием танталовых ампул. Эффективная энтальпия ампул была определена в отдельной серии градуировочных опытов. Суммарная погрешность энтальпии не превышала 1,4 %. Температурная зависимость энтальпии, Дж/моль, в интервале 1200 . . . 2200 К, по данным [73, 195], найденная методом наименьших квадратов, представлена уравнениями, Дж/моль:

$$TiN_{0,96}:\ H_T^0 - H_{298}^0 = 5{,}807\cdot10^{-3}T^2 + 39{,}18T - 12192; \quad (7.5)$$

$$TiN_{0,84}:\ H_T^0 - H_{298}^0 = 5{,}075\cdot10^{-3}T^2 + 37{,}81T - 11715; \quad (7.6)$$

$$TiN_{0,73}:\ H_T^0 - H_{298}^0 = 4{,}146\cdot10^{-3}T^2 + 37{,}78T - 11627; \quad (7.7)$$

$$TiN_{0,62}:\ H_T^0 - H_{298}^0 = 4{,}623\cdot10^{-3}T^2 + 35{,}66T - 11037. \quad (7.8)$$

На основе этих выражений авторы [73, 195] рассчитали уравнение температурно-концентрационной зависимости энтальпии системы TiN_{1-x} в интервале 1200 . . . 2200 К, Дж/моль:

$$H_T^0 - H_{298}^0 = (1 - 0{,}548x + 0{,}52x^2)(5{,}351\cdot10^{-3}T^2 + 41{,}12T - 12728). \quad (7.9)$$

В дальнейшем авторами [73, 195] получено другое уравнение температурно-концентрационной зависимости энтальпии системы TiN_{1-x}, в котором зависимость энтальпии от состава представлена экспоненциальным множителем, Дж/моль:

$$H_T^0 - H_{298}^0 = e^{-(0{,}2877 + 4{,}43\cdot10^{-5}T)}(5{,}812\cdot10^{-3}T^2 + 39{,}50T - 12209). \quad (7.10)$$

Полученные с помощью уравнения (7.9) значения энтальпии стехиометрического нитрида титана при 1700 К практически совпадают с данными [117] и ниже их на 1,5 . . . 2 % при 1200 К. Заметим также, что в настоящей работе традиционно не приводятся данные из справочных пособий [9, 11, 90, 125, 192, 193], так как все они получены путем обработки (часто не совсем корректной) экспериментальных данных из первоисточников. Так, значения энтальпии, приведенные в [11, 125], основанные на экспериментальных данных [117], практически совпадают, а экспериментальные значения энтальпии [191] при низких температурах на 10 % ниже результатов [11, 125], а при высоких — выше на эту же величину.

Изучение энтальпии образования нитрида титана провели авторы работ [120, 191, 196 . . . 199]. В [112] приведено значение ΔH_{f298}^0 (TiN) = = −323,00 кДж/моль, которое вычислено по уравнению, кДж/моль:

$$\Delta H_{f298}^0 = -(74{,}48 + 248{,}52x), \quad (7.11)$$

полученному авторами [197].

Как уже отмечалось, наблюдаются значительные различия (± 10 %) в значениях энтальпии нитрида титана TiN, опубликованных в различных работах. В свою очередь, значения теплоемкости, полученные в [73, 195], на верхней границе температурного интервала выше данных [90, 125] на 12 . . . 14 %. Поэтому в работе [354] была поставлена задача, используя методику, изложенную в п. 3.5, получить уравнение теплоемкости нитрида титана, пригодное для надежного описания этой величины в широком интервале температур, и рассчитать с его использованием основные термодинамические свойства этого соединения, близкого по составу к стехиометрическому.

Комбинация функций Дебая и Эйнштейна найдена методом последовательных приближений на основе низкотемпературных значений теплоемкости [189]. Коэффициент электронной теплоемкости γ согласно [10] принят равным $2{,}5\cdot10^{-3}$ Дж/(моль · K^2). В результате получено следующее уравнение теплоемкости нитрида титана, Дж/(моль · К):

$$C_p = D(480/T) + E(800/T) + 2{,}5\cdot10^{-3}T + 3{,}75\cdot10^5T^{3/2}. \quad (7.12)$$

Эмпирический коэффициент $3{,}75\cdot10^{-5}$ определен путем сопоставления опытных данных [125, 189] при 298 К с рассчитанными по трем первым членам уравнения (7.12). Уравнение (7.12) с максимальным отклонением, не превышающим 1 %, описывает экспериментальные значения работы [189].

Принимая, что электронная теплоемкость является линейной функцией температуры вплоть до 3000 К, авторами настоящей работы по уравнению (7.12) рассчитана теплоемкость нитрида титана в интервале температур 0 . . . 3000 К. На рис. 34 представлено относительное отклонение литературных значений теплоемкости от рассчитанных по уравнению (7.12). Из рисунка видно, что рассчитанные величины теплоемкости хорошо усредняют результаты различных работ, описывая их в основном с отклонением, не выходящим за пределы 2 . . . 3 %. Лишь данные работ [73, 190, 195] выше наших расчетных значений

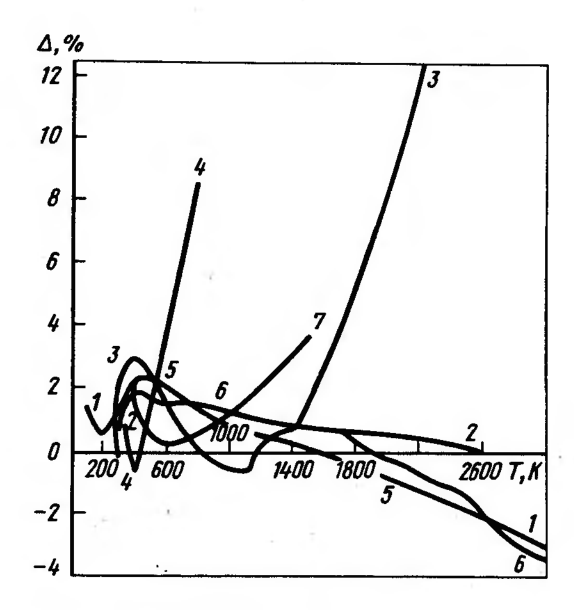


Рис. 34. Отклонение значений теплоемкости, полученных разными авторами, от рассчитанных по уравнению (7.12):
1 – [90]; *2* – [125]; *3* – [73, 195]; *4* – [190]; *5* – [117]; *6* – [11]; *7* – расчетные данные автора по (7.30)

теплоемкости на 8 . . . 12 %, причем значения теплоемкости, полученные в [73, 195] для интервала 298 . . . 1500 К, в пределах 1,5 % согласуются с нашими данными.

На основе вычисленных значений теплоемкости рассчитаны основные термодинамические свойства нитрида титана. Результаты расчета приведены в табл. 73. Учитывая, что отклонение этих значений теплоемкости от значений, приведенных в большинстве работ как при высоких, так и при низких температурах, не превышает 2 %, полагаем, что ошибка определения теплоемкости не превышает этой величины. Ошибка определения остальных термодинамических функций оценивается величиной 1,5 %. Отметим, что данные об исследовании термодинамических свойств карбонитридов титана в литературе отсутствовали.

Поэтому методом смешения на установке, описанной в п. 2.1, с максимальной ошибкой 0,25 % была исследована температурная зависимость энтальпии карбонитридов титана четырех составов в интервале температур 500 . . . 1500 К [84].

В опубликованной ранее работе [202] рассмотрена температурная зависимость энтальпии карбонитридов титана трех составов, полученных путем спекания соответствующих количеств порошка карбида и нитрида титана. Однако времени выдержки 2,5 ч оказалось, по-види-

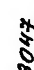


Таблица 73. Термодинамические свойства нитрида титена

T, К	C_p, Дж/(моль · К)	$H^0_T - H^0_0$, Дж/моль	S^0_T, Дж/(моль · К)	Φ'_T, Дж/(моль · К)
0	0	–	0	–
10	0,0263	0,1315	0,0131	0
20	0,1937	1,232	0,0746	0,0130
30	0,5540	4,969	0,2154	0,0498
40	1,227	13,87	0,4611	0,1144
50	2,264	31,32	0,8408	0,2144
60	3,494	60,11	1,358	0,3562
70	5,252	103,97	2,024	0,5387
80	6,969	167,1	2,833	0,7443
90	8,813	246,0	3,758	1,025
100	10,61	343,1	4,779	1,348
120	14.31	592,2	7,034	2,099
140	18,02	915,6	9,515	2,975
160	21,27	1311	12,15	3,956
180	24,38	1767	14,83	5,013
200	27,19	2281	17,56	6,155
220	29,91	2854	20,27	7,297
240	32,13	3474	22,97	8,495
260	33,92	4134	25,61	9,710
280	35,74	4831	28,19	10,94
298,15	37,14	5479	30,47	12,09
300	37,21	5559	30,71	12,18
400	42,62	9550	42,26	18,38
500	45,76	13958	52,13	24,21
600	47,76	18636	60,69	29,63
700	49,18	23481	68,18	34,63
800	50,33	28455	74,83	39,26
900	51,19	33531	80,81	43,56
1000	52,02	38689	86,25	47,56
1100	52,73	43936	90,81	50,87
1200	53,36	49208	95,42	54,41
1300	53,96	54576	99,70	57,72
1400	54,54	60003	103,72	60,86
1500	55,09	65483	107,51	63,85
1600	55,68	71023	111,09	66,70
1700	56,21	76617	114,48	69,41
1800	56,74	82266	117,71	72.01
1900	57,31	87969	120,80	74,50
2000	57,82	93726	123,75	76,89
2100	58,35	99533	126,50	78,19
2200	58,95	105357	129,32	81,43
2300	59,48	111278	131,95	83,57
2400	60,03	117252	134,49	85,64
2500	60,56	123282	136,95	87,65
2600	61,10	129365	139,35	89,59
2700	61,66	135503	142,42	91,48
2800	62,24	141700	143,92	93,32
2900	62,79	147950	146,11	95,10
3000	63,35	154256	148,25	96,83

мому, недостаточно для осуществления твердофазной реакции и фактически исследовали смесь карбида и нитрида титана, что привело к наблюдаемому в этой работе линейному характеру изменения энтальпии и теплоемкости карбонитрида с составом. По этой причине результаты [202] здесь не приводятся. В работе [84] рассмотрена температурная зависимость энтальпии карбонитридов титана четырех составов, синтез которых проведен методом, описанным ниже.

Образцы карбонитридов получали азотированием карбидных фаз в очищенном азоте при температуре 1773 К в течение 6 ч. Соответствующие карбидные фазы получены синтезом из элементов в вакуумной печи ТВВ-5 при остаточном давлении $226 \cdot 10^{-4}$ Па и температуре 2073 К. Рентгеновский фазовый анализ образцов показал их однофазность. Результаты химического анализа образцов приведены в табл. 74. Там же приведены результаты определения периода кристаллической решетки карбонитридов, которое проведено по общепринятой методике с погрешностью ± (0,0004 . . . 0,0006) нм. Следует отметить, что значения периодов решеток карбонитридов удовлетворительно ложатся на прямую Вегарда, что свидетельствует об образовании в системе TiC_xN_{1-x} непрерывных рядов твердых растворов и хорошо соответствует данным [327].

При прессовании образцов в качестве пластификатора был использован 5%-ный раствор поливинилового спирта в воде. После прессования образцы высушивали в вакуумном сушильном шкафу при 373 К и спекали в графитовом контейнере в засыпке из порошка карбонитрида титана спекаемого состава при 1973 К в атмосфере очищенного азота, давление которого поддерживалось равным $2 \cdot 10^5$ Па. Образцы имели форму цилиндра диаметром 8 мм. Масса их составляла 2,5 . . . 3 г, а пористость 5 . . . 18 %.

Температурная зависимость энтальпии исследована на вакуумной калориметрической установке, подробно описанной в п. 2.1.

Потери тепла за время падения образца в калориметр рассчитывали с учетом времени его падения, площади и интегрального коэффициента излучения при данной температуре. При этом принимали, что коэффициент излучения не зависит от состава карбонитрида и равен коэффициенту излучения карбида титана [203].

Экспериментальные значения энтальпии карбонитрида приведены в табл. 75. Из-за незначительного содержания в исследованных образцах свободного углерода поправка к энтальпии на его присутствие в образцах не вводилась.

По данным табл. 75 и по значению энтальпии карбонитридов при 298 К, равному нулю, методом наименьших квадратов на ЭВМ ЕС-1020 получены следующие уравнения температурной зависимости энтальпии, Дж/моль:

Таблица 74. Результаты химического, % (по массе), и рентгеновского анализов карбонитридов титана

Формула	a, нм	Ti, %	$C_{связ}$, %	$C_{своб}$, %	N, %
$TiC_{0,189}N_{0,787}$	0,4234	78,2	3,7	0,13	18,00
$TiC_{0,258}N_{0,690}$	0,4262	78,9	5,1	0,12	15,92
$TiC_{0,659}N_{0,278}$	0,4303	79,9	13,2	0,15	6,50
$TiC_{0,894}N_{0,110}$	0,4313	80,3	17,2	0,27	2,57

$$TiC_{0,189}N_{0,787}:\ H_T^\circ - H_{298}^\circ = 43{,}937T + 4{,}127 \cdot 10^{-3}T^2 + 9{,}474 \cdot 10^5 T^{-1} - 16643; \quad (7.13)$$

$$TiC_{0,258}N_{0,690}:\ H_T^\circ - H_{298}^\circ = 42{,}795T + 4{,}416 \cdot 10^{-3}T^2 + 7{,}582 \cdot 10^5 T^{-1} - 15700; \quad (7.14)$$

$$TiC_{0,659}N_{0,278}:\ H_T^\circ - H_{298}^\circ = 39{,}632T + 4{,}875 \cdot 10^{-3}T^2 + 5{,}688 \cdot 10^5 T^{-1} - 14170; \quad (7.15)$$

$$TiC_{0,854}N_{0,110}:\ H_T^\circ - H_{298}^\circ = 40{,}698T + 4{,}791 \cdot 10^{-3}T^2 + 7{,}330 \cdot 10^5 T^{-1} - 15034. \quad (7.16)$$

Уравнения (7.13) . . . (7,16) описывают экспериментальные данные со средним квадратическим отклонением 116, 120, 168 и 126, Дж/моль.

Путем дифференцирования выражений (7.13) . . . (7.16) по температуре получены уравнения температурной зависимости теплоемкости карбонитридов, Дж/(моль · К):

$$TiC_{0,189}N_{0,787}:\ C_p = 43{,}94 + 8{,}254 \cdot 10^{-3}T - 9{,}474 \cdot 10^5 T^{-2}; \quad (7.17)$$

$$TiC_{0,258}N_{0,690}:\ C_p = 42{,}80 + 8{,}832 \cdot 10^{-3}T - 7{,}582 \cdot 10^{-5} T^{-2}; \quad (7.18)$$

$$TiC_{0,659}N_{0,278}:\ C_p = 39{,}63 + 9{,}750 \cdot 10^{-3}T - 5{,}688 \cdot 10^5 T^{-2}; \quad (7.19)$$

$$TiC_{0,854}N_{0,110}:\ C_p = 40{,}70 + 9{,}582 \cdot 10^{-3}T - 7{,}330 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (7.20)$$

Для расчета температурной зависимости энтропии исследованных соединений вторым сравнительным способом [17] рассчитана стандартная энтропия карбонитридов. При этом использованы значения стандартных энтропий и теплоемкостей карбида титана из работы [91] и аналогичные величины для нитрида титана из табл. 73.

В результате получены следующие значения S_{298}°: 28,47; 27,52; 25,33 и 26,31 Дж/(моль · К) для карбонитридов $TiC_{0,189}N_{0,787}$; $TiC_{0,258}N_{0,690}$; $TiC_{0,659}N_{0,278}$ и $TiC_{0,854}N_{0,110}$ соответственно. С использованием этих величин стандартной энтропии и уравнений (7.17) . . . (7.20) по

Т а б л и ц а 75. Энтальпия карбонитридов титана при различных температурах, кДж/моль

$TiC_{0,189}N_{0,767}$		$TiC_{0,258}N_{0,690}$		$TiC_{0,659}N_{0,278}$		$TiC_{0,854}N_{0,110}$	
T, К	$H^0_T - H^0_{298}$	T, К	$H^0_T - H^0_{298}$	T, К	$H^0_T - H^0_{298}$	T, К	$H^0_T - H^0_{298}$
400,0	3,890	400,0	3,807	400,0	3,515	400,1	3,600
500,5	8,293	501,0	8,280	500,8	7,698	501,2	7,878
601,0	12,950	600,7	12,895	600,7	12,120	600,6	12,310
700,3	17,610	699,9	17,520	700,2	16,630	700,9	16,860
800,2	22,370	800,1	22,270	800,15	21,260	800,2	21,840
900,3	27,230	900,6	27,120	900,2	25,920	901,0	26,130
1001,4	32,390	1000,1	32,180	999,6	30,690	1001,8	31,160
1100,6	37,540	1100,5	37,340	1100,7	35,590	1103,6	36,300
1201,0	42,910	1200,7	42,620	1201,7	40,730	1199,8	41,230
1300,2	48,280	1300,6	47,990	1301,15	45,900	1300,7	46,440
1400,5	53,720	1401,0	53,450	1400,7	51,130	1400,3	51,800
1501,0	59,200	1500,7	58,870	1499,0	56,360	1500,5	57,200

известному термодинамическому соотношению получены температурные зависимости абсолютной энтропии карбонитридов, Дж/(моль · К):

$$TiC_{0,189}N_{0,787}: S^0_T = 101,194 \lg T + 8,254 \cdot 10^{-3} T + 4,737 \cdot 10^5 T^{-2} - 229,70; \quad (7.21)$$

$$TiC_{0,258}N_{0,690}: S^0_T = 98,568 \lg T + 8,832 \cdot 10^{-3} T + 3,791 \cdot 10^5 T^{-2} - 223,26; \quad (7.22)$$

$$TiC_{0,659}N_{0,272}: S^0_T = 91,268 \lg T + 9,750 \cdot 10^{-3} T - + 2,844 \cdot 10^5 T^{-2} - 206,59; \quad (7.23)$$

$$TiC_{0,854}N_{0,110}: S^0_T = 93,732 \lg T + 9,582 \cdot 10^{-3} T + 3,665 \cdot 10^5 T^{-2} - 212,58. \quad (7.24)$$

На основе уравнений (7.13) ... (7.16) и (7.21) ... (7.24) получены температурные зависимости приведенной энергии Гиббса карбонитридов исследованных составов, Дж/(моль · К):

$$TiC_{0,189}N_{0,787}: \Phi'_T = 101,194 \lg T + 4,127 \cdot 10^{-3} T - 4,737 \cdot 10^5 T^{-2} + 16643 T^{-1} - 273,65; \quad (7.25)$$

$$TiC_{0,258}N_{0,690}: \Phi'_T = 98,568 \lg T + 4,416 \cdot 10^{-3} T - 3,791 \cdot 10^5 T^{-2} + 15700 T^{-1} - 266,06; \quad (7.26)$$

$$TiC_{0,659}N_{0,279}: \Phi'_T = 91,268 \lg T + 4,875 \cdot 10^{-3} T - 2,844 \cdot 10^5 T^{-2} + 14170 T^{-1} - 246,22; \quad (7.27)$$

$$TiC_{0,854}N_{0,110}: \Phi'_T = 93,732 \lg T + 4,791 \cdot 10^{-3} T - 3,665 \cdot 10^5 T^{-2} + 15034 T^{-1} - 253,28. \quad (7.28)$$

Полученные уравнения температурной зависимости энтальпии, теплоемкости, энтропии и приведенной энергии Гиббса могут быть использованы для вычисления соответствующих функций в интервале 298 ... 1500 К.

Ошибка определения энтальпии с помощью этих уравнений 0,25 ... 0,5 %. Погрешность вычисления остальных термодинамических функций составляет 0,5 ... 1,0 %.

Изотермы энтальпии и теплоемкости системы TiC_xN_{1-x} представлены на рис. 35. Как видно из этого рисунка, энтальпия и теплоемкость в системе TiC_xN_{1-x} изменяются с составом экстремально, обнаруживая минимум при определенном значении параметра x. Следует отметить, что лишь при 298 К изотермы теплоемкости не обнаруживают экстремального характера. Последнее обстоятельство связано, по-видимому, с тем, что нижняя граница экспериментального исследования

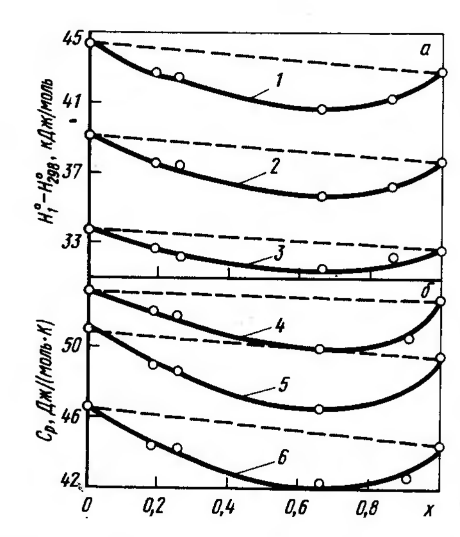


Рис. 35. Изотермы энтальпии (а) и теплоемкости (б) системы TiC_xN_{1-x}:
1 — T = 1200 K; 2 — 1100; 3 — 1000; 4 — 900; 5 — 800; 6 — 500 K

энтальпии составляла 500 K и значения C_{p298} получены путем экстраполяции величин теплоемкости к 298 K. Как показано в [87], при этом возрастает ошибка определения теплоемкости. Полагая, что характер изменения теплоемкости с составом должен оставаться постоянным во всем температурном интервале, предложены следующие полиномы температурно-концентрационной зависимости энтальпии и теплоемкости системы TiC_xN_{1-x}, Дж/моль:

$$H_T^o - H_{298}^o = A + Bx + CxT + DT + ET^2 + KT^{-1} + Lx^2T. \qquad (7.29)$$

Дифференцируя (7.29) по температуре, для теплоемкости системы TiC_xN_{1-x} имеем, Дж/(моль · К):

$$C_p = D + 2ET - KT^{-2} + Cx + Lx^2. \qquad (7.30)$$

При фиксированном составе эти уравнения хорошо отражают изменение энтальпии и теплоемкости с температурой, обеспечивая более быстрый рост теплоемкости при низких и практически линейное ее изменение при повышенных температурах. При данной температуре уравнения (7.29) и (7.30) хорошо отражают параболический характер изотерм энтальпии и теплоемкости в системе TiC_xN_{1-x}.

Для определения коэффициентов уравнения (7.29) экспериментальные данные табл. 75 обработаны методом наименьших квадратов совместно с результатами по энтальпии нитрида титана ($x = 0$) из настоящей работы и по энтальпии карбида титана ($x = 1$) из работы [91] по специально разработанной программе на ЭВМ ЕС-1020 с вводом

для всех составов очевидного условия: при T = 298 K $H_T^o - H_{298}^o = 0$.

Результаты определения коэффициентов, а также их доверительных границ δ, которые рассчитаны по методике, изложенной в п. 3.4, для доверительной вероятности 0,95 представлены ниже:

	A	B	C	D	E	K	L
A_i	−16588	34,15	−9,717	45,584	3,971 × × 10^{-3}	8,971 × × 10^5	7,918
δA_i	6322	1084	1,919	8,079	0,316 × × 10^{-3}	1,512 × × 10^5	1,574

Среднее квадратическое отклонение вычисленных по уравнению (7.29) значений энтальпии от экспериментально наблюдаемых составляет 285 Дж/моль. Максимальное относительное отклонение не превышает 1,5 %. В основном же эта величина не выходит за пределы 0,5 %.

Из табл. 76 видно, что статистически незначимым является только коэффициент B в уравнении (7.29). Следовательно, членом Bx в этом уравнении можно было бы пренебречь без особого ущерба для точности описания энтальпии системы TiC_xN_{1-x}. Однако программу нахождения температурно-концентрационной зависимости энтальпии не изменили только потому, что для некоторых других карбонитридных систем этот коэффициент был статистически значимым.

В табл. 76 проведено сравнение значений теплоемкости, получаемых из уравнений для отдельных составов и по температурно-концентрационной зависимости (7.30).

Из данных этой таблицы видно, что температурно-концентрационная зависимость (7.30) хорошо описывает значения теплоемкости, полученные для отдельных составов (в основном в пределах 1 %). Таким образом, уравнения (7.29) и (7.30) хорошо описывают энтальпию и теплоемкость системы TiC_xN_{1-x} в интервале 298 ... 1500 K.

Следует отметить, что при $x = 0$ уравнения (7.29) и (7.30) с ошибкой ~ 1 % описывают энтальпию с ошибкой ~ 2 % — теплоемкость нитрида титана, а при $x = 1$ — его карбида.

Соответствующие уравнения для нитрида титана имеют вид, Дж/моль, Дж/(моль · К):

$$H_T^o - H_{298}^o = 45{,}584T + 3{,}971 \cdot 10^{-3}T^2 + 8{,}891 \cdot 10^5 T^{-1} - - 16588; \qquad (7.31)$$

$$C_p = 45{,}584 + 7{,}942 \cdot 10^{-3}T - 8{,}981 \cdot 10^5 T^{-2}. \qquad (7.32)$$

Уравнения температурной зависимости энтальпии и теплоемкости карбида титана, рассчитанные на основе выражений (7.29) и (7.30), представлены ниже, Дж/моль, Дж/(моль · К):

$$H_T^o - H_{298}^o = 43{,}780T + 3{,}971 \cdot 10^{-3}T^2 + 8{,}981 \cdot 10^5 T^{-1} - - 16554; \qquad (7.33)$$

Таблица 76. Относительное отклонение значений, рассчитанных на основе уравнения (7.30), от полученных по уравнениям (7.17) ... (7.20)

T, К	Δ, %, для составов			
	$TiC_{0,189}N_{0,787}$ ($x = 0,189$)	$TiC_{0,258}N_{0,69}$ ($x = 0,258$)	$TiC_{0,659}N_{0,270}$ ($x = 0,659$)	$TiC_{0,854}N_{0,110}$ ($x = 0,894$)
298	+1,51	−2,82	−3,51	+0,06
300	+1,53	−2,73	−3,37	+0,08
400	+0,68	−1,01	+0,45	+1,68
500	+0,32	−0,43	+1,82	+2,07
600	+0,09	−0,24	+2,23	+2,07
700	−0,06	−0,21	+2,32	+1,90
800	−0,16	−0,27	+2,19	+1,67
900	−0,26	−0,34	+1,99	+1,40
1000	−0,33	−0,43	+1,74	+1,11
1100	−0,40	−0,56	+1,44	+0,83
1200	−0,47	−0,68	+1,16	+0,54
1300	−0,54	−0,87	+0,85	+0,25
1400	−0,58	−0,93	+0,55	−0,17
1500	−0,64	−1,06	+0,24	−0,33

$$C_p = 43,780 + 7,942 \cdot 10^{-3} T - 8,981 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (7.34)$$

Вследствие того что коэффициент в уравнении (7.30) оказался статистически незначимым, видоизменили аппроксимирующий полином энтальпии, представив его следующим образом:

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = A + BxT^2 + CxT + DT + ET^2 + Lx^2T + KT^{-1}. \quad (7.35)$$

Коэффициенты этого полинома и их доверительные границы δ представлены ниже:

	A	B	C	D	E	K	L
A_i	−16635	$1,02 \cdot 10^{-4}$	−9,805	45,699	$3,896 \times 10^{-3}$	$9,162 \times 10^{3}$	7,913
δA_i	6302	$1,31 \cdot 10^{-3}$	2,247	8,137	$3,230 \times 10^{-3}$	$1,483 \times 10^{5}$	1,573

Доверительные границы коэффициентов полинома (7.35) получены для доверительной вероятности 0,95.

Как видно из этих данных, коэффициент B и для этого полинома не является статистически значимым. Среднее квадратичное отклонение осталось практически неизменным и составляет 285 Дж/моль. Применение аппроксимирующего полинома (7.35) не приводит к существенному улучшению описания энтальпии и теплоемкости системы TiC_xN_{1-x}. По-прежнему экспериментальные значения энтальпии описываются с ошибкой, не выходящей в основном за пределы 0,5 %, а теплоемкость — с ошибкой 1 %.

По этой причине авторы данной работы отказались от применения полинома (7.35) и используют уравнения (7.29) и (7.30).

Для того чтобы получить уравнение температурно-концентрационной зависимости энтропии TiC_xN_{1-x}, необходимо найти аналитическое выражение энтропии этой системы при 298 К. Для этого использовано значение $S^\circ_{298,TiN} = 30,19$ Дж/(моль · К) из табл. 73 и $S^\circ_{298,TiC} = 25,00$ Дж/(моль · К) из [91]. Стандартные значения теплоемкости нитрида и карбида титана получены на основе уравнений (7.32) и (7.34) соответственно. В результате получено следующее соотношение между энтальпией и теплоемкостью системы TiC_xN_{1-x}, Дж/(моль · К):

$$S^\circ_{298} = 2,888 C_{p298} - 79,067. \quad (7.36)$$

Подстановка в уравнение (7.30) температуры 298 К, а затем подстановка полученного результата в (7.36) приводит к следующему уравнению зависимости энтропии от параметра x в формуле TiC_xN_{1-x}, Дж/(моль · К):

$$S^\circ_{298} = 30,21 - 28,063x + 22,853x^2. \quad (7.37)$$

Используя это выражение, а также температурно-концентрационную зависимость теплоемкости (7.30), по известному термодинамическому соотношению получено следующее уравнение температурно-концентрационной зависимости энтропии системы TiC_xN_{1-x}, Дж/(моль · К):

$$S^\circ_T = 104,98 \lg T + 7,942 \cdot 10^{-3} T + 4,486 \cdot 10^5 T^{-2} - 22,38x \lg T + 18,22x^2 \lg T + 27,307x - 22,227x^2 - 236,97. \quad (7.38)$$

Температурно-концентрециональную зависимость приведенной энергии Гиббса на основе выражений (7.29) и (7.38) можно представить следующим полиномом, Дж/(моль · К):

$$\Phi'_T = 104,98 \lg T - 22,38x \lg T + 18,12x^2 \lg T + 37,024x - 34,15xT^{-1} - 30,145x^2 + 3,971 \cdot 10^{-3} T - 4,486 \cdot 10^5 T^{-2} + 16588T^{-1} - 282,55. \quad (7.39)$$

Уравнения (7.29), (7.30), (7.38) и (7.39) могут быть использованы для расчета соответствующих термодинамических свойств карбонитридов любого состава в интервале 298 ... 1500 К.

Анализ уравнения (7.30) на экстремум при постоянной температуре показывает, что минимум теплоемкости в системе TiC_xN_{1-x} наблюдается при значении $x = 0,61$.

Для определения концентрационной зависимости стандартной энтальпии образования карбонитридов использованы рекомендованные

в [112] значения энтальпии образования карбида титана ΔH^{o}_{f298} = $= -208{,}02$ кДж/моль и нитрида титана $\Delta H^{o}_{f298} = -323{,}00$ кДж/моль, а также описанный в п. 3.6 метод равенства средней энергии связи в родственных соединениях. Согласно этому методу энтальпию образования системы TiC_xN_{1-x} можно выразить уравнением

$$\Delta H^{o}_{f298}(TiC_xN_{1-x}) = x\Delta H^{o}_{f298}(TiC) + (1-x)\Delta H^{o}_{f298}(TiN). \quad (7.40)$$

Подставляя в это уравнение приведенные выше значения энтальпии образования карбида и нитрида титана, получим, кДж/моль:

$$\Delta H^{o}_{f298} = -323{,}00 + 114{,}976x. \quad (7.41)$$

Это позволило рассчитать температурную зависимость энергии Гиббса получения карбонитридов из элементов по реакции, протекающей по схеме

$$Ti + xC + 0{,}5(1-x)N_2 = TiC_xN_{1-x}, \quad (7.42)$$

где x — переменная в формуле TiC_xN_{1-x} изменяется от 0 до 1.

Расчет проводили по формуле

$$\Delta G^{o}_{T} = \Delta H^{o}_{f298} - T\Delta\Phi'_{T}. \quad (7.43)$$

Для вычисления ΔG^{o}_{T} в формулу (7.43) подставляли значение ΔH_{f298} из уравнения (7.41) и изменение приведенной энергии Гиббса ($\Delta\Phi'_{T}$) в результате реакции (7.42), которое находили по соотношению

$$\Delta\Phi'_{T} = \Phi'_{T}(TiC_xN_{1-x}) - [\Phi'_{T}(Ti) + \Phi'_{T}(C) + 0{,}5(1-x)\Phi'_{T}(N_2)]. \quad (7.44)$$

Логарифм константы равновесия реакции (7.42) рассчитывали по уравнению

$$\lg K = (\Delta\Phi'_{T}/19{,}147) - (\Delta H^{o}_{f298}/19{,}147T). \quad (7.45)$$

Значения Φ'_{T} для ванедия заимствованы из [126], для углерода — из [132], для азота — из [204].

На основе уравнений (7.29), (7.30), (7.38) ... (7.40), (7.43) ... (7.45) составлена программа на языке "Фортран" для машин Единой Серии. В программе предусмотрено составление таблиц термодинамических функций: $H^{o}_{T} - H^{o}_{298}$; C_p; S^{o}_{T}; ΔG и $\lg K_p$.

Таблицы термодинамических функций карбонитридов титана (см. табл. III приложения) составлены с шагом по температуре 100 К и по параметру $K = 0{,}1$ для интервала 298 ... 2000 К (предусмотрена экстраполяция в область высоких температур на 500 К).

Установлено, что значение энергии Гиббса образования карбонитридов для всех составов изменяется с температурой в интервале 298 ... 2000 К практически линейно. Это позволило представить температурную зависимость этой величины уравнением, Дж/моль:

$$\Delta G^{o}_{T} = A + BT. \quad (7.46)$$

Таблица 77. Коэффициенты уравнения температурной зависимости энергии Гиббса образования карбонитридов титана

x в формуле TiC_xN_{1-x}	$-A$	B	Δ_{max}, %
0,0	322023	94,22	0,13
0,1	311066	88,77	0,02
0,2	300016	82,62	0,09
0,3	288870	75,90	0,18
0,4	277628	68,55	0,26
0,5	266291	60,59	0,33
0,6	254857	52,00	0,37
0,7	243330	42,80	0,40
0,8	231705	32,99	0,43
0,9	219986	22,55	0,43
1,0	208171	11,50	0,39

В табл. 77 приведены значения постоянных A и B в уравнении (7.46). Там же представлено максимальное относительное отклонение (Δ_{max}) табличных данных от уравнения (7.46).

Следует отметить, что полученные здесь значения стандартной энергии образования Гиббса для нитрида титана ($x = 0$) в пределах 0,14 %, а для его карбида ($x = 1$) в пределах 0,79 % совпадают с приведенными в [112]. Что касается температурной зависимости величин ΔG^{o}_{T}, то наши данные по нитриду титана согласуются с результатами работ [11] и [125] в пределах 3 ... 7 %, а по карбиду титана — на 15 % ниже результатов [81] и на 12 % выше данных [125].

Из данных табл. 77 можно видеть, что устойчивость карбонитридов титана при повышении температуры уменьшается. Это связано с увеличением вероятности потери азота с повышением температуры. Ошибка получаемых с помощью приведенных здесь уравнений температурно-концентрационной зависимости значений энтальпии, теплоемкости, энтропии и приведенной энергии Гиббса оценивается величиной порядка 1 ... 1,5 %, а значений энергии Гиббса реакций образования и $\lg K_p$ — величиной 5 ... 10 % из-за оценочного характера энтальпии образования карбонитридов.

7.2. КАРБОНИТРИД ЦИРКОНИЯ

Рассмотрим вначале исследования термодинамических свойств нитрида циркония.

Теплоемкость нитрида циркония при низких температурах (53 . . . 297 K) исследована адиабатическим методом [205]. Нитрид содержал 86,75 % (по массе) Zr без поправки на содержание гафния. Экспериментальные данные [205] представлены в табл. 78.

В данные табл. 78 введена поправка на содержание в исследуемом образце гафния. Эти данные с максимальной ошибкой 1,7 % описываются уравнением, Дж/(моль · K):

$$C_p = D(360/T) + E(673/T), \quad (7.47)$$

где E и D — функции Эйнштейна и Дебая соответственно, Дж/(моль · K).

Расчет энтропии, выполненный автором [205], дал значение S°_{298} (ZrN) = 38,87 ± 0,21 Дж/(моль · K).

Авторы [206] методом смешения исследовали температурную зависимость энтальпии того же образца нитрида циркония, что и авторы [205]. Образец помещали в запаянную платинородиевую ампулу, интервал исследования составлял 374 . . . 1672 K, энтальпия ампулы была определена в отдельной серии опытов. По данным [206], температурная зависимость энтальпии имеет вид, Дж/(моль · K):

$$H^\circ_T - H^\circ_{298,16} = 46{,}44T + 3{,}515 \cdot 10^{-3} T^2 + 7{,}196 \cdot 10^5 T^{-1} - 16573. \quad (7.48)$$

Путем дифференцирования этого уравнения по температуре получено выражение температурной зависимости теплоемкости, Дж/(моль · K):

$$C_p = 46{,}44 + 7{,}030 \cdot 10^{-3} T - 7{,}196 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (7.49)$$

Таблица 78. Экспериментальные значения теплоемкости нитрида циркония при низких температурах [205], Дж/(моль · K)

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
53,1	5,012	114,9	18,476	216,6	33,673
57,1	5,966	124,8	20,363	226,5	34,673
62,0	7,109	136,2	22,418	236,5	35,631
67,5	8,443	145,9	24,045	246,0	36,459
72,7	9,657	155,9	25,677	256,4	37,464
77,6	10,770	166,2	27,267	266,4	38,187
80,5	11,426	176,7	28,769	276,6	39,016
85,3	12,460	186,2	30,029	286,8	39,673
95,2	14,548	196,4	31,359	296,7	40,221
104,8	16,510	206,7	32,568	298,16	40,396

В работе [207] методом смешения в интервале 522 . . . 2770 K исследована энтальпия горячепрессованного образца нитрида циркония. Образец содержал, % (по массе): 84,6 Zr; 13,5 N; 0,8 H; 0,5 Ca; 0,4 Si; 0,2 F. По данным [207], образец содержал 98 % ZrN. Полученные авторами [207] значения теплоемкости при 500 K на 7 % ниже значений, приведенных в [206]. С ростом температуры это различие уменьшается.

В работе [191] приведены результаты исследования энтальпии нитрида циркония в интервале 533 . . . 2928 K. Образец содержал, % (по массе): 86,9 Zr; 12,8 N; 0,1 Fe. Шикк [11], используя результаты [191] и значение C_{p298} (ZrN) = 40,40, методом Шомета получил следующее уравнение температурной зависимости, Дж/(моль · K):

$$C_p = 34{,}73 + 15{,}48 \cdot 10^{-3} T - 1{,}937 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (7.50)$$

Следует отметить, что полученное уравнение дает результаты, отличающиеся от данных других авторов при T = 1200 K на 25 % и более.

Результаты исследования энтальпии нитридов циркония в области гомогенности в интервале 1200 . . . 2240 K методом смешения представлены в работах [73, 208, 209]. Исследование проведено на установке, подробно описанной в п. 2.2. Образцы получены азотированием циркония в токе аммиака при 1170 K с последующей выдержкой в очищенном азоте при 1350 . . . 1500 K. При исследовании образцы помещали в танталовые ампулы, энтальпию которых определяли в отдельной серии опытов. Образцы содержали одну фазу типа NaCl, период решетки которой при переходе от $ZrN_{0,92}$ к $ZrC_{0,96}$ уменьшается от 0,4577 до 0,4570 нм. В табл. 79 приведены результаты химического анализа нитридов циркония.

Экспериментальные данные [73, 208, 209] обработаны методом наименьших квадратов, в результате чего получены следующие уравнения температурной зависимости энтальпии нитридов циркония, Дж/моль:

$$ZrN_{0,72}: \; H^\circ_T - H^\circ_{298} = 37{,}668T + 4{,}180 \cdot 10^{-3} T^2 - 11598; \quad (7.51)$$

$$ZrN_{0,84}: \; H^\circ_T - H^\circ_{298} = 38{,}330T + 4{,}661 \cdot 10^{-3} T^2 - 11837; \quad (7.52)$$

Таблица 79. Результаты химического анализа нитридов циркония, % (по массе) [73, 208, 209]

Состав	До опытов		После опытов	
	Zr	N	Zr	N
$ZrN_{0,72}$	89,9	10,0	89,9	9,9
$ZrN_{0,84}$	88,7	11,3	88,7	11,4
$ZrN_{0,90}$	87,7	12,2	87,7	12,2
$ZrN_{0,96}$	87,1	12,9	87,2	12,8

$ZrN_{0,90}$: $H_T^o - H_{298}^o = 39{,}769T + 4{,}661 \cdot 10^{-3}T^2 - 12263;$ (7.53)

$ZrN_{0,96}$: $H_T^o - H_{298}^o = 40{,}162T + 5{,}243 \cdot 10^{-3}T^2 - 12435.$ (7.54)

Температурно-концентрационная зависимость энтальпии нитрида циркония ZrC_{1-x}, по данным этих работ, имеет вид, Дж/моль:

$$H_T^o - H_{298}^o = (1 - 0{,}646x + 0{,}87x^2)(41{,}857T + 5{,}033 \cdot 10^{-3}T^2 - 12962). \quad (7.55)$$

Уравнение (7.55) со стандартным отклонением 1,3 % описывает экспериментальные данные. В [208, 209] приведены основные термодинамические функции ($H_T^o - H_{298}^o$, C_p, S_T^o, Φ'_T) нитрида циркония $ZrN_{1,0}$ в интервале 298...2500 К. При этом использованы S_{298}^o (ZrN) = = 40,396 Дж/(моль · К) из [205] и данные по энтальпии теплоемкости в интервале 298...1600 К из [206].

Следует отметить, что после опубликования результатов [8] авторы [73, 208, 209] получили иное уравнение температурно-концентрационной зависимости энтальпии, которое имеет вид, Дж/моль:

$$H_T^o - H_{298}^o = e^{-(0{,}3339 + 6{,}20 \cdot 10^{-5}T)x}(40{,}852T + 5{,}372 \cdot 10^{-3}T^2 - 12652). \quad (7.56)$$

Это уравнение описывает экспериментальные данные по отдельным составам со средним относительным отклонением 0,4...1,2 %. Значения энтальпии $ZrN_{1,0}$, получаемые с помощью (7.56), на 2,0... 0,7 % меньше значений, приведенных в [206] в общем температурном интервале исследования.

Основные результаты по исследованию теплот образования нитридов циркония изложены в работах [196, 198, 210...212]. В работе [212] приведено следующее уравнение для зависимости теплоты образования от параметра x в формуле ZrN_x в пределах области гомогенности, кДж/моль:

$$-\Delta H_{f298}^o = (202{,}087 + 169{,}452x) \pm 9{,}2. \quad (7.57)$$

Исходя из этого уравнения для нитрида предельного состава дано значение $\Delta H_{f298}^o = -371{,}54$ кДж/моль [112].

Совпадение значений энтальпии, полученных разными авторами, уже обсуждалось. В значениях теплоемкости наблюдаются гораздо большие различия. Так, при 400 К данные [206] и [191] различаются на 24 %, а при 2800 К значения, приведенные в [11], на 21 % выше значений, указанных в [191]. Очевидно, что данные по теплоемкости нитрида циркония, близкого к стехиометрическому, нуждаются в систематизации. Не случайно в справочнике АН СССР [126] отсутствуют данные по карбидам и нитридам переходных металлов IV и V групп Периодической системы.

Поэтому в настоящей работе по методике, изложенной в п. 3.5, получено уравнение температурной зависимости теплоемкости для интервала 0...3000 К.

Комбинация функций Дебая и Эйнштейна получена на основе низкотемпературных данных работы [206]. Значения коэффициента электронной теплоемкости γ заимствованы из [10]. В результате получено следующее уравнение температурной зависимости теплоемкости нитрида циркония, Дж/(моль · К):

$$C_p = D(363/T) + E(698/T) + 2{,}67 \cdot 10^{-3}T + 6{,}02 \cdot 10^{-5}T^{3/2}. \quad (7.58)$$

Коэффициент $\alpha = 6{,}07 \cdot 10^{-5}$ определен путем сопоставления опытных данных [206] при 298 К с рассчитанными по трем первым членам уравнения (7.58). Это уравнение с максимальным отклонением 1 % описывает экспериментальные значения теплоемкости из работы [206]. Среднее отклонение не превышает 0,5 %.

С учетом того, что электронная теплоемкость является постоянной при темперетурах вплоть до 3000 К, по уравнению (7.58) рассчитана теплоемкость нитрида циркония в интервале 0...3000 К.

На рис. 36 показано относительное отклонение литературных значений теплоемкости от рассчитанных по уравнению (7.58).

Из рисунка видно, что расчетная кривая хорошо усредняет результаты, представленные в различных работах. Видно, что явно ошибочными являются данные работы [191] практически во всем температурном интервале и данные работы [11] в области высоких температур. Лучше всего согласуются полученные нами значения теплоемкости с данными работ [90, 208, 209]. На основе вычисленных значений теплоемкости рассчитаны основные термодинамические свойства нитрида циркония. Результаты расчета приведены в табл. 80. Ошибка определения теплоемкости при этом оценивается величиной 1,5...2 %, а остальных термодинамических функций — величиной порядка 1,5 %.

Отметим, что полученные нами значения S_{298}^o и C_{p298} для нитрида циркония предельного состава практически совпадают с данными, приведенными в [112].

Следует отметить, что в литературе отсутствовали сведения об энтальпии, теплоемкости и других термодинамических функциях карбонитридов циркония. Поэтому нами исследована температурная зависимость энтальпии карбонитридов циркония трех составов в интервале 500...1500 К [83, 223].

Образцы карбонитридов получали азотированием карбидных фаз в очищенном азоте при 1673 К в течение 6 ч. Соответствующие карбидные фазы получены синтезом из элементов в вакуумной печи ТВВ-5 при остаточном давлении $2{,}26 \cdot 10^{-2}$ Па и температуре 2073 К. Рентгеновский анализ препаратов показал их однофазность. Результаты химического анализа образцов приведены в табл. 81. Там же приведены результаты определения периода кристаллической решетки карбо-

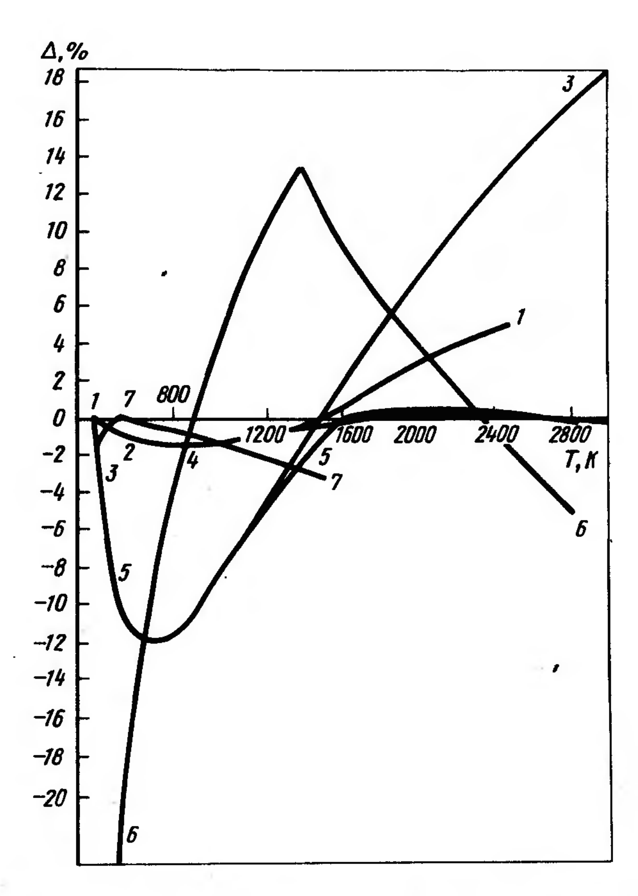


Рис. 36. Отклонение значений теплоемкости, полученных разными авторами, от рассчитанных по уравнению (7.58):
1 – [208, 209]; *2* – (7.58) – цит. по [206]; *3* – [11]; *4* – [90]; *5* – [207]; *6* – [191]; *7* – [213]

нитридов, которое проведено по общепринятой методике с точностью 0,004 . . . 0,006 нм.

Следует отметить, что значения параметров решеток удовлетворительно ложатся на прямую Вегарда, что свидетельствует об образовании непрерывных рядов твердых растворов между карбидом и нитридом циркония и хорошо соответствует данным [327].

При прессовании образцов в качестве пластификатора был использован 5%-ный раствор поливинилового спирта в воде. После прессования образцы высушивали в вакуумном сушильном шкафу при 373 К и спекали в графитовом контейнере в засыпке из порошка карбонит-

Таблица 80. Термодинамические свойства нитрида циркония

T, К	C_p, Дж/(моль · К)	$H^{\circ}_{T} - H^{\circ}_{298}$, Дж/моль	S°_{T}, Дж/(моль · К)	Φ°_{T}, Дж/(моль · К)
1	2	3	4	5
0	0	0–	–	–
10	0,0289	0,1443	0,0146	0,0004
20	0,3916	2,102	0,1272	0,0222
30	1,178	7,847	0,4213	0,1598
40	2,603	29,00	0,9431	0,2180
50	4,535	64,71	1,722	0,4284
60	6,732	118,4	2,737	0,7201
70	8,999	199,6	3,945	1,092
80	11,18	300,4	5,286	1,529
90	13,37	431,7	6,728	1,932
100	15,39	575,5	8,240	2,485
120	19,37	923,1	11,35	3,659
140	23,00	1347	14,61	4,489
150	24,68	1585	16,25	5,685
160	26,35	1840	17,90	6,396
180	29,23	2395	21,17	7,857
200	31,82	3006	24,38	9,350
220	34,14	3665	27,52	10,86
240	36,08	4367	30,62	12,42
250	36,95	4732	32,11	13,18
260	37,78	5106	33,58	13,94
280	39,25	5876	36,43	15,44
298,15	40,42	6599	38,93	16,80
300	40,52	6674	39,18	16,94
400	45,00	10954	51,67	24,28
500	47,55	15582	62,07	30,91
600	49,32	20425	70,94	36,89
700	50,57	25419	78,66	42,35
800	51,62	30529	85,50	47,33
900	52,51	35736	91,22	51,52
1000	53,32	41027	96,81	55,78
1100	54,09	46400	101,93	59,75
1200	54,81	51844	106,67	63,46
1300	55,50	57358	111,08	66,96
1400	56,19	62952	115,23	70,26
1500	56,87	68605	119,13	73,40
1600	57,55	74329	122,83	76,37
1700	58,25	60124	126,34	79,21
1800	58,93	85981	129,69	81,91
1900	59,62	91910	132,90	84,52
2000	60,31	97864	135,96	87,04
2100	61,02	103931	138,94	89,45
2200	61,73	110068	141,80	91,76
2300	62,45	116277	144,56	94,00
2400	63,17	122558	147,23	96,17
2500	63,90	128909	149,78	98,22

Продолжение табл. 80

1	2	3	4	5
2600	64,63	135294	152,31	100,27
2700	65,38	141796	154,76	102,24
2800	66,14	148373	157,15	104,16
2900	66,89	155026	159,49	106,40
3000	67,66	161753	161,77	107,85

Таблица 81. Результаты химического и рентгеновского анализов карбонитридов циркония

Формула	a, нм	Zr, %	$C_{связ}$, %	$C_{своб}$, %	N, %
$ZrC_{0,783}N_{0,179}$	0,4680	88,3	9,1	0,31	2,43
$ZrC_{0,622}N_{0,360}$	0,4668	87,9	7,2	0,18	4,86
$ZrC_{0,374}N_{0,626}$	0,4625	87,2	4,3	0,20	8,39

рида спекаемого состава при 1973 К в атмосфере очищенного азота, давление которого поддерживалось на уровне 0,2 МПа. Образцы имели цилиндрическую форму диаметром 8 мм. Масса их составляла 2,5 . . . 3 г, а пористость не превышала 18 %.

Исследование температурной зависимости энтальпии карбонитридов выполнено методом смешения на установке, подробно описанной в п. 2.1.

Рабочий вакуум в процессе исследования был не хуже $1{,}33 \cdot 10^{-3}$ Па. Относительная величина поправки на теплообмен не превышала 2 % от наблюдаемого изменения сопротивления калориметрического термометра. Масса образцов в процессе исследования изменялась незначительно. Это позволяет считать, что состав образцов в процессе исследования не изменялся. Последний факт подтвержден исследованием химического состава образцов после опытов. Общая относительная ошибка исследования не превышала 0,25 %.

Экспериментальные значения энтальпии карбонитридов циркония приведены в табл. 82. По данным этой таблицы и по значению энтальпии карбонитридов при 298 К, равному нулю, методом наименьших квадратов на ЭВМ ЕС-1020 получены следующие уравнения температурной зависимости энтальпии, Дж/моль:

$$ZrC_{0,783}N_{0,179}:\ H_T^\circ - H_{298}^\circ = 48{,}864T + 1{,}322 \cdot 10^{-3}T^2 + 12{,}993 \cdot 10^5 T^{-1} - 19044; \qquad (7.59)$$

$$ZrC_{0,622}N_{0,360}:\ H_T^\circ - H_{298}^\circ = 48{,}298T + 1{,}610 \cdot 10^{-3}T^2 +$$

Таблица 82. Экспериментальные значения энтальпии карбонитридов циркония при различных температурах, кДж/моль

$ZrC_{0,783}N_{0,179}$		$ZrC_{0,622}N_{0,360}$		$ZrC_{0,374}N_{0,626}$	
T, К	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	T, К	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	T, К	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$
501,0	8,385	500,3	8,485	500,5	8,711
602,1	13,037	600,2	13,065	602,0	13,485
700,1	17,620	700,3	17,830	700,6	18,160
800,2	22,525	800,4	22,740	799,0	23,020
901,4	27,560	902,5	27,800	900,0	28,140
999,9	32,430	999,8	32,660	1000,6	33,210
1100,1	37,490	1100,8	37,750	1100,5	38,290
1199,3	42,560	1199,2	42,790	1200,0	43,440
1299,6	47,660	1300,7	48,020	1300,5	48,720
1399,5	52,890	1400,7	53,250	1401,0	54,060
1501,0	58,140	1500,3	58,450	1500,8	59,380

$$+ 11{,}486 \cdot 10^5 T^{-1} - 18396; \qquad (7.60)$$

$$ZrC_{0,374}N_{0,626}:\ H_T^\circ - H_{298}^\circ = 47{,}432T + 2{,}221 \cdot 10^{-3}T^2 + 9{,}178 \cdot 10^5 T^{-1} - 17418. \qquad (7.61)$$

Среднее квадратическое отклонение экспериментальных данных от рассчитанных по уравнениям (7.59) . . . (7.61) для составов $ZrC_{0,783}N_{0,179}$, $ZrC_{0,622}N_{0,360}$ и $ZrC_{0,374}N_{0,626}$ составляет 43,45; 27,22 и 45,04 Дж/моль соответственно.

Следует отметить, что все экспериментальные значения энтальпии в пределах ошибки эксперимента (0,25 %) совпадают с вычисленными для тех же температур по уравнениям (7.59) . . . (7.61). При этом для большинства экспериментальных точек это различие не превышает 0,1 %.

Путем дифференцирования выражений (7.59) . . . (7.61) по температуре получены уравнения температурной зависимости теплоемкости карбонитридов, Дж/(моль · К):

$$ZrC_{0,783}N_{0,179}:\ C_p = 48{,}864 + 2{,}644 \cdot 10^{-3}T - 12{,}993 \cdot 10^5 T^{-2}; \qquad (7.62)$$

$$ZrC_{0,682}N_{0,360}:\ C_p = 48{,}300 + 3{,}220 \cdot 10^{-3}T - 11{,}486 \cdot 10^5 T^{-2}; \qquad (7.63)$$

$$ZrC_{0,374}N_{0,626}:\ C_p = 4{,}430 + 4{,}442 \cdot 10^{-3}T - 9{,}178 \cdot 10^5 T^{-2}. \qquad (7.64)$$

Для расчета концентрационной зависимости стандартной энтропии системы ZrC_xN_{1-x} использованы значения стандартной энтропии нитрида циркония [S_{298}° = 38,93 Дж/(моль · К)] из табл. 83, его кар-

бида [S°_{298} = 33,15 Дж/(моль · К)] — из табл. 27, а также сглаженные значения теплоемкости системы ZrC_xN_{1-x}. В результате по методике, изложенной в п. 3.6, получено соотношение между стандартной энтропией и стандартной теплоемкостью системы ZrC_xN_{1-x}:

$$S^{\circ}_{298} = 2{,}984 C_{p298} - 79{,}66. \quad (7.65)$$

Рассчитав по уравнениям (7.62) ... (7.64) значения C_{p298}, по зависимости (7.65) получаем величины S°_{298}, равные 32,65; 32,91; 34,34 Дж/(моль · К) для составов $ZrC_{0,783}N_{0,119}$; $ZrC_{0,622}N_{0,360}$; $ZrC_{0,374}N_{0,626}$ соответственно. С использованием этих значений стандартных энтропий и уравнений (7.62) ... (7.64) по известному термодинамическому соотношению получены следующие температурные зависимости абсолютной энтропии карбонитридов, Дж/(моль · К):

$$ZrC_{0,783}N_{0,179}:\ S^{\circ}_T = 112{,}533 \lg T + 2{,}644 \cdot 10^{-3} T + 6{,}496 \cdot 10^5 T^{-2} - 253{,}88; \quad (7.66)$$

$$ZrC_{0,622}N_{0,360}:\ S^{\circ}_T = 111{,}234 \lg T + 3{,}220 \cdot 10^{-3} T + 5{,}743 \cdot 10^5 T^{-2} - 249{,}73; \quad (7.67)$$

$$ZrC_{0,374}N_{0,626}:\ S^{\circ}_T = 109{,}231 \lg T + 4{,}442 \cdot 10^{-3} T + 4{,}589 \cdot 10^5 T^{-2} - 242{,}41. \quad (7.68)$$

Уравнения температурной зависимости приведенной энергии Гиббса, полученные на основе соотношений (7.59) ... (7.61) и (7.66) ... (7.68), имеют вид, Дж/(моль · К):

$$ZrC_{0,783}N_{0,179}:\ \Phi'_T = 112{,}533 \lg T + 1{,}322 \cdot 10^{-3} T - 6{,}496 \cdot 10^5 T^{-2} + 19044 T^{-1} - 302{,}74; \quad (7.69)$$

$$ZrC_{0,682}N_{0,360}:\ \Phi'_T = 111{,}234 \lg T + 1{,}610 \cdot 10^{-3} T + 5{,}743 \cdot 10^5 T^{-2} + 18396 T^{-1} - 298{,}03; \quad (7.70)$$

$$ZrC_{0,374}N_{0,626}:\ \Phi'_T = 109{,}231 \lg T + 2{,}221 \cdot 10^{-3} T - 4{,}589 \cdot 10^5 T^{-2} + 174187 T^{-1} - 289{,}84. \quad (7.71)$$

Уравнения (7.59) ... (7.64), (7.66) ... (7.71) могут быть использованы для расчета соответствующих термодинамических функций в интервале 298 ... 1500 К. Ошибка определения энтальпии с помощью этих уравнений составляет 0,25 ... 0,5 %, погрешность вычисления остальных термодинамических функций 0,5 ... 1 %.

На рис. 37 представлены изотермы энтальпии, а на рис. 38 — изотермы теплоемкости системы ZrC_xN_{1-x}. При этом использованы значения энтальпии и теплоемкости карбида циркония из работы [94] и нитрида циркония — из табл. 80. Как видно из этих рисунков, энталь-

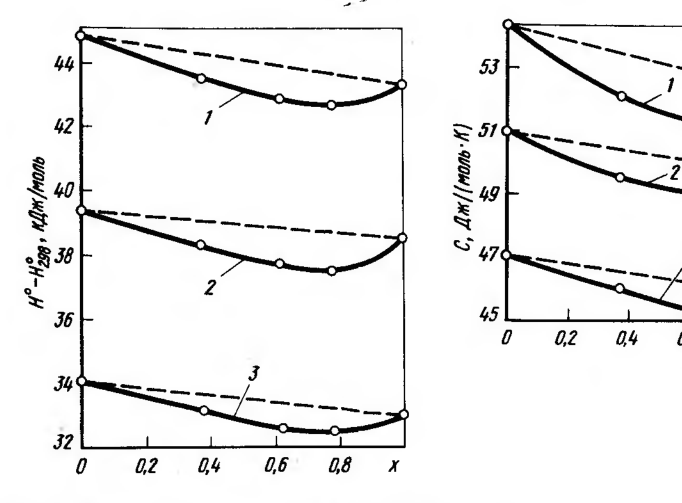


Рис. 37. Изотермы энтальпии системы ZrC_xN_{1-x}:
1 — T = 1200 К; 2 — 1100; 3 — 1000 К

Рис. 38. Изотермы теплоемкости системы ZrC_xN_{1-x}:
1 — T = 1200 К; 2 — 800; 3 — 500 К

пия и теплоемкость изменяются с составом экстремально, обнаруживая минимум при определенном значении параметра x. Последнее обстоятельство свидетельствует о заметном взаимодействии между ZrC и ZrN при образовании твердых растворов.

Учитывая эту особенность изменения энтальпии и теплоемкости с составом системы ZrC_xN_{1-x}, для аппроксимации температурно-концентрационной зависимости энтальпии, Дж/моль, и теплоемкости, Дж/(моль · К), предложены полиномы типов [83]:

$$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298} = A + Bx + CxT + DT + ET^2 + KT^{-1} + Lx^2 T; \quad (7.72)$$

$$C_p = D + 2ET - KT^{-2} + Cx + Lx^2. \quad (7.73)$$

Для получения коэффициентов полинома (7.73) экспериментальные данные (см. табл. 82) были обработаны методом наименьших квадратов на ЭВМ ЕС-1020 совместно с аналогичными данными по карбиду [94] и нитриду циркония с введением условия $H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298} = 0$ при 298 К. Полученные при этом коэффициенты и их доверительные границы δ для доверительного интервала 0,95 представлены ниже:

	A	B	C	D	E	K	L
A_i	−18164	583,9	5,343	49,439	$2{,}023 \cdot 10^{-3}$	$9{,}699 \cdot 10^5$	3,425
δA_i	1,841	354	0,56	2,43	$0{,}96 \cdot 10^{-3}$	$4{,}09 \cdot 10^5$	0,43

Таблица 83. Относительное отклонение значений теплоемкости, полученных по уравнению (7.73), от рассчитанных по (7.62) . . . (7.64)

T, K	ZrN	Δ, %, для составов			
		$ZrC_{0,374}N_{0,627}$	$ZrC_{0,622}N_{0,360}$	$ZrC_{0,783}N_{0,179}$	ZrC
298	– 1,73	– 0,60	+ 3,82	+ 7,42	– 0,71
300	– 1,58	– 0,54	+ 3,78	+ 7,24	– 0,60
400	± 0,0	± 0,00	+ 1,44	+ 2,66	+ 0,26
500	+ 0,06	+ 0,17	+ 0,60	+ 1,33	– 0,07
600	– 0,30	+ 0,23	+ 0,30	+ 0,53	– 0,13
700	– 0,55	+ 0,23	+ 0,17	+ 0,29	– 0,60
800	– 0,89	+ 0,18	+ 0,16	+ 0,26	– 0,61
900	– 0,70	+ 0,14	+ 0,22	+ 0,32	– 0,64
1000	– 1,50	+ 0,08	+ 0,30	+ 0,44	– 0,63
1100	– 1,85	+ 0,02	+ 0,39	+ 0,61	– 0,64
1200	+ 2,19	– 0,04	+ 0,51	+ 0,78	– 0,67
1300	+ 2,40	– 0,11	+ 0,64	+ 0,99	– 0,65
1400	+ 2,53	– 0,17	+ 0,75	+ 1,19	– 0,68
1500	+ 3,15	– 0,24	+ 0,87	+ 1,42	– 0,75

Уравнение (7.72) описывает всю совокупность экспериментальных данных со средним квадратическим отклонением 172 Дж/моль. Приведенные данные показывают, что статистически незначимые коэффициенты в уравнении (7.72) отсутствуют.

Отметим, что уравнение (7.72) описывает экспериментальные данные с погрешностью, не превышающей 1 %. Учитывая тот факт, что ошибка использованных при расчете (7.72) значений энтальпии карбида и нитрида циркония составляет 1,5 %, а также то обстоятельство, что при этом накладывались еще ошибки определения состава карбонитридов, такую точность описания энтальпии системы ZrC_xN_{1-x} следует признать удовлетворительной.

В табл. 83 приведено относительное отклонение полученных по уравнению (7.73) значений теплоемкости от рассчитанных на основе уравнений для отдельных составов. Из этой таблицы видно, что уравнение температурно-концентрационной зависимости теплоемкости в основном в пределах 0,5 % описывает значения этой величины, получаемые с помощью уравнений для отдельных составов.

Для получения уравнения температурно-концентрационной зависимости энтропии соединений системы ZrC_xN_{1-x} необходимо найти аналитическое выражение зависимости ее от состава при 298 К. Подставив в (7.73) T = 298 К и полученный при этом результат в уравнение зависимости абсолютной энтропии от теплоемкости системы ZrC_xN_{1-x} (7.65), получим, Дж/(моль · К):

$$S^{\circ}_{298} = 38{,}87 - 15{,}944x^2 + 10{,}220x^2. \quad (7.74)$$

Используя это выражение, а также (7.73), получим следующее уравнение температурно-концентрационной зависимости энтропии системы ZrC_xN_{1-x}, Дж/(моль · К):

$$S^{\circ}_T = 113{,}86 \lg T + 4{,}046 \cdot 10^{-3} T + 4{,}850 \cdot 10^5 T^{-2} - 12{,}305x \lg T + 7{,}888x^2 \lg T + 14{,}501x - 9{,}296x^2 - 249{,}51. \quad (7.75)$$

На основе уравнений (7.72) и (7.75) получена температурно-концентрационная зависимость приведенной энергии Гиббса, Дж/(моль · К):

$$\Phi'_T = 113{,}86 \lg T - 12{,}305x \lg T + 7{,}888x^2 \lg T + 2{,}023 \cdot 10^{-3} T - 4{,}850 \cdot 10^5 T^{-2} + 19{,}844x - 12{,}721x^2 - 583{,}9xT^{-1} + 18164T^{-1} - 298{,}95. \quad (7.76)$$

Для определения концентрационной зависимости стандартной энтальпии образования карбонитридов в работе [215] использованы значения стандартной энтальпии образования карбида циркония (ΔH_{f298} = = –206,69 кДж/моль) и его нитрида (ΔH_{f298} = 369,447 кДж/моль) из [112], а также описанный в п. 3.6 метод равенства средней энергии связи. Согласно этому методу энтальпию образования системы ZrC_xN_{1-x} при стандартных условиях можно выразить уравнением

$$\Delta H^{\circ}_{f298}(ZrC_xN_{1-x}) = x\Delta H^{\circ}_{f298}(ZrC) + (1-x)\Delta H^{\circ}_{f298}(ZrN). \quad (7.77)$$

Подставляя в это уравнение приведенные выше значения энтальпий образования карбида и нитрида циркония, получим, Дж/моль:

$$\Delta H^{\circ}_{f298} = -369{,}447 + 162{,}757x. \quad (7.78)$$

Это позволило рассчитать температурную зависимость энергии Гиббса реакций получения карбонитридов из элементов, протекающих по схеме

$$Zr + xC + 0{,}5(1-x)N_2 = ZrC_xN_{1-x}. \quad (7.79)$$

Расчет проводили по формуле

$$\Delta G_T = \Delta H^{\circ}_{f298} - T\Delta\Phi'_T, \quad (7.80)$$

где $\Delta\Phi'_T = \Phi'_T(ZrC_xN_{1-x}) - [\Phi'_T(Zr) + x\Phi'_T(C) + 0{,}5(1-x)\Phi'_T(N_2)]. \quad (7.81)$

Значения Φ'_T для циркония взяты с соответствующим пересчетом из [126], для углерода – из [132], для азота – из [204]. На основе приведенных выше соотношений по программе 8 приложения ЭВМ ЕС-1020 составлена таблица таких термодинамических функций: $H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298}$, C_p, S°_T, Φ'_T, ΔG_T и $\lg K_p$ (табл. III приложения). Таблица термодинамических функций карбонитридов циркония составлена с шагом по темпе-

Таблица 84. Коэффициенты температурной зависимости энергии Гиббса образования карбонитридов циркония

x в формуле ZrC_xN_{1-x}	$-A$	B	Δ_{max}, %
0,0	368623	93,12	0,11
0,1	352598	86,15	0,05
0,2	336531	78,90	0,01
0,3	320423	71,37	0,07
0,4	304273	63,57	0,13
0,5	288082	55,50	0,19
0,6	271850	47,15	0,24
0,7	255576	38,53	0,29
0,8	239262	29,63	0,34
0,9	222906	20,46	0,38
1,0	206608	11,02	0,37

ратуре 100 К и по параметру $x = 0,1$ для интервала 298 . . . 2000 К, т.е. с экстраполяцией в область высоких температур на 500 К.

Установлено, что значения энергии Гиббса образования карбонитридов циркония для всех составов изменяются с температурой в интервале 298 . . . 2000 К практически линейно. Поэтому температурную зависимость этой величины можно представить уравнением, Дж/моль:

$$\Delta G_T^\circ = A + BT. \qquad (7.82)$$

В табл. 84 приведены значения постоянных A и B уравнения (7.82). Там же представлено максимальное отклонение значений ΔG_T°, рассчитанных по уравнению (7.82), от табличных данных.

Отметим, что полученные здесь величины стандартной энергии Гиббса реакций образования нитрида циркония ($x = 0$) в пределах 0,6 % совпадают с рекомендованными в [112], а для карбида циркония ($x = 1$) наблюдается совпадение наших данных и данных [112] в пределах 2,9 %. Во всем температурном интервале для карбида циркония наши данные по ΔG_T° меньше результатов [125] на 5 % и больше полученных в работе [150] на 10 %, а по нитриду титана наши результаты меньше полученных в [11] на 2 . . . 5 % и большем, чем в работе [81], на 5 . . . 9 %.

Данные табл. 84 показывают, что устойчивость карбонитридов циркония с повышением температуры заметно уменьшается.

Ошибка получаемых с помощью приведенных здесь уравнений температурно-концентрационной зависимости значений энтальпии, теплоемкости, энтропии и приведенной энергии Гиббса оценивается величиной 1 . . . 1,5 %, а значений энергии Гиббса ΔG_T° и $\lg K_p$ — величиной порядка 5 . . . 10 % из-за оценочного характера величин ΔH_{f298}° карбонитридов.

7.3. КАРБОНИТРИД ГАФНИЯ

Сведения об исследованиях низкотемпературной теплоемкости нитрида гафния в литературе отсутствуют. Экспериментальное определение энтальпии нитрида гафния в интервале 535 . . . 2894 К выполнено авторами [191].

Исследование проведено с помощью ледяного калориметра. Образец, полученный горячим прессованием, содержал, % (по массе): 3,4 Zr и 0,9 O. По оценке авторов, препарат состоял из 99,5 % HfN. Приведенные в [191] данные обработаны Шикком [11] с введением значения C_{p298} (HfN) = 41,00 Дж/(моль · К). В результате для интервала 298,15 . . . 3583 К получено следующее уравнение теплоемкости, Дж/(моль · К):

$$C_p = 45,756 + 9,317 \cdot 10^{-3} T - 6,694 \cdot 10^5 T^{-2}. \qquad (7.83)$$

Следует отметить, однако, большой разброс экспериментальных данных [191] по отношению к сглаженным значениям энтальпии.

В справочном издании [216] для теплоемкости нитрида гафния в интервале 298 . . . 2000 К приведено уравнение, Дж/(моль · К):

$$C_p = 41,17 + 9,288 \cdot 10^{-3} T. \qquad (7.84)$$

В [112] даны следующие значения стандартных теплоемкости и энтропии: 41,00 и 45,61 Дж/(моль · К) соответственно, которые основаны на оценках [216], выполненных методом Линдемана.

Исследование энтальпии нитридов гафния выполнено [73, 217] на установке, подробно описанной в п. 2.2 с учетом следующих изменений. Температуру образца, заключенного в танталовую ампулу, измеряли оптическим микропирометром ОМП-054. Был заменен термометр сопротивления, в связи с чем проведена повторная калибровка калориметра. При этом тепловое значение калориметра составило 17661 (± 0,1 %) Дж/моль. При расчете поправки на теплообмен использован метод, близкий к методу трапеции [218].

Исследованные образцы нитрида гафния содержали, % (по массе):

$HfN_{0,95}$: 92,9 (Hf + Zr); 7,0N;

$HfN_{1,09}$: 92,0 (Hf + Zr); 8,0N.

Они были получены синтезом из элементов, причем исходный металл содержал следующие примеси, % (по массе): 0,8 Zr; 0,3 Si; 0,03 Fe; 0,005 Al; 0,004 Ti; 0,03 Ca; 0,04 Mg. Рентгенографически установлена однофазность исследованных препаратов и показано, что период решетки образцов составил 0,4526 и 0,4510 нм для нитридов $HfN_{0,95}$ и $HfN_{1,09}$ соответственно. В экспериментальные значения энтальпии введены поправки на отмеченные выше примеси, что уменьшило экспериментальные значения энтальпии на 1,1 и 1,4 % для $HfN_{0,95}$ и $HfN_{1,09}$ соответственно.

В результате методом наименьших квадратов получены следующие уравнения температурной зависимости энтальпии, Дж/моль:

$$HfN_{0,95}:\ H_T^o - H_{298}^o = 42,258T + 4,640 \cdot 10^{-3}T + 4,853 \cdot 10^5 T^{-1} - 14640; \quad (7.85)$$

$$HfN_{1,09}:\ H_T^o - H_{298}^o = 43,965T + 4,912 \cdot 10^{-3}T + 3,556 \cdot 10^5 T^{-1} - 14732. \quad (7.86)$$

Для нахождения температурно-концентрационной зависимости энтальпии нитрида гафния функцию состава $\varphi(x)$ находили для средней температуры опыта (1600 K).

В результате с использованием полученного методом Линдемана значения $C_{p298,15}$ = 39,41 Дж/(моль · K) и условия $H_T^o - H_{298}^o = 0$ при T = 298 K получено следующее уравнение температурно-концентрационной зависимости энтальпии, Дж/моль:

$$H_T^o - H_{298}^o = e^{-0,348x}(43,706T + 4,494 \cdot 10^{-3}T^2 + 6,192 \cdot 10^5 T^{-1} - 15502). \quad (7.87)$$

Это уравнение со средней квадратической ошибкой, не превышающей 1 %, описывает экспериментальные значения энтальпии нитридов гафния.

Дифференцированием уравнения (7.87) по температуре получена температурно-концентрационная зависимость теплоемкости, Дж/(моль · K):

$$C_p = e^{-0,348x}(43,706 + 8,988 \cdot 10^{-3}T - 6,192 \cdot 10^5 T^{-2}). \quad (7.88)$$

По заключению авторов [73, 217], это уравнение с ошибкой 4...5 % описывает теплоемкости кубических нитридов гафния.

Следует отметить, что значения энтальпии нитрида гафния состава $HfN_{1,0}$ в области 1200...2250 K, полученные по (7.87), на 4,4 % ниже, чем приведенные в [11]. Авторы [73, 217] связывают это с невысокой точностью использованных в [11] данных [191], а также с наличием в исследованном образце 3,4 % Zr.

Энтальпия образования нитрида гафния определена при стандартных условиях калориметрическим путем в [219]. Синтезированный в токе очищенного азота при 1400...1500 K образец содержал 7,49 % N, что соответствовало содержанию в продукте 96,96 % HfN. По результатам этой работы получено значение теплоты образования нитрида гафния $\Delta H_{f298}^o = -373,631$ кДж/моль [112].

Отсутствие исследований теплоемкости нитрида гафния при низких температурах не позволило рассчитать уравнение типа (3.86) температурной зависимости теплоемкости для интервала 0...3000 K.

Отметим, что в литературе отсутствуют данные температурной зависимости энтальпии и теплоемкости карбонитридов гафния.

Исследована температурная зависимость энтальпии карбонитридов гафния пяти составов, содержащих небольшие количества кислорода, в интервале 500...1500 K [222]. Исследование выполнено на вакуумной калориметрической установке, подробно описанной в п. 2.1 с максимальной ошибкой, не превышающей 0,25 %.

Образцы карбонитридов изготовлены горячим прессованием в вакууме или в атмосфере очищенного азота после предварительного размола (до дисперсности 1...3 мкм) смесей $HfC_{0,923}O_{0,058}$ и $HfN_{0,80}O_{0,09}$. Предварительный размол и смешение порошков осуществляли в шаровой планетарной мельнице, футерованной твердым сплавом, в среде циклогексана. Время размола 20 мин, время выдержки при температуре прессования 8 мин. Температура и среда синтеза указаны в табл. 85. Горячее прессование осуществляли в графитовых пресс-формах, после чего образцы обрабатывали алмазными кругами для придания им цилиндрической формы и снятия поверхностного, насыщенного углеродом слоя, образовавшегося в процессе горячего прессования. В дальнейшем образцы подвергали гомогенизирующему отжигу. О достижении ими равновесного состояния судили по расщеплению K_{α_1,α_2}-дублета в больших углах на дифрактограммах и постоянству состава.

Рентгеновский анализ показал, что все исследованные препараты содержат одну фазу со структурой NaCl, период решетки которой приведен в табл. 85.

Экспериментальные значения энтальпии исследованных препаратов приведены в табл. 86.

По экспериментальным данным табл. 86 и по значению энтальпии при 298 K для каждого состава, равному нулю, методом наименьших квадратов на ЭВМ ЕС-1020 получены следующие уравнения температурной зависимости энтальпии исследованных препаратов, Дж/(моль × × ат. Hf):

$$HfC_{0,923}O_{0,058}:\ H_T^o - H_{298}^o = 23,949T + 0,267 \cdot 10^{-3}T^2 + 3,830 \cdot 10^5 T^{-1} - 8448; \quad (7.89)$$

$$HfC_{0,820}N_{0,163}O_{0,043}:\ H_T^o - H_{298}^o = 22,856T + 0,353 \cdot 10^{-3}T^2 + 3,481 \cdot 10^5 T^{-1} - 8013; \quad (7.90)$$

$$HfC_{0,540}N_{0,434}O_{0,078}:\ H_T^o - H_{298}^o = 23,139T + 0,371 \cdot 10^{-3}T^2 + 3,595 \cdot 10^5 T^{-1} - 8137; \quad (7.91)$$

$$HfC_{0,291}N_{0,664}O_{0,098}:\ H_T^o - H_{298}^o = 24,319T + 0,172 \cdot 10^{-3}T^2 + 4,437 \cdot 10^5 T^{-1} - 8755; \quad (7.92)$$

$$HfC_{0,800}O_{0,090}:\ H_T^o - H_{298}^o = 26,036T + 0,735 \cdot 10^{-3}T^2 + 4,649 \cdot 10^5 T^{-1} - 9402. \quad (7.93)$$

Таблица 85. Условия синтеза и результаты химического и рентгеновского анализов образцов карбонитридов гафния

Аналитическая формула	$T_{спек}$, К	Среда	Hf, %	$C_{общ}$, %	$C_{своб}$, %	N, %	O, %	*a*, нм
$HfC_{0,923}O_{0,058}$	3100	Вакуум	93,71	6,52	0,7	—	0,49	0,4638
$HfC_{0,820}N_{0,163}O_{0,043}$	2500	Азот	93,88	5,28	0,1	1,20	0,36	0,4623
$HfC_{0,540}N_{0,434}O_{0,079}$	2500	"	93,28	3,42	0,03	3,18	0,66	0,4584
$HfC_{0,291}N_{0,664}O_{0,098}$	2500	"	92,92	1,82	—	4,84	0,82	0,4550
$HfN_{0,800}O_{0,090}$	2800	"	93,72	—	—	5,88	0,75	0,4534

Таблица 86. Экспериментальные значения энтальпии карбонитридов гафния при различных температурах, кДж/(моль·ат. Hf)

$Hf_{0,923}O_{0,058}$		$HfC_{0,820}N_{0,163}O_{0,043}$		$HfC_{0,540}N_{0,434}O_{0,079}$		$HfC_{0,291}N_{0,664}O_{0,098}$		$HfN_{0,800}O_{0,09}$	
T, К	$H^o_T-H^o_{298}$	*T*, К	$H^o_T-H^o_{298}$	*T*, К	$H^o_T-H^o_{298}$	*T*, К	$H^o_T-H^o_{298}$	*T*, К	$H^o_T-H^o_{298}$
500,0	4,355	500,1	4,124	500,2	4,255	499,8	4,316	500,0	4,760
599,9	6,670	600,0	6,400	600,1	6,510	600,0	6,610	600,2	7,320
700,1	9,010	700,2	8,660	700,0	8,790	700,1	8,960	699,8	9,900
800,0	11,320	800,1	10,920	800,2	11,050	800,0	11,370	800,1	12,490
900,2	13,750	900,0	13,250	900,0	13,370	900,0	13,780	900,2	15,180
1000,1	16,170	1000,2	15,530	1000,0	15,730	1000,1	16,200	999,6	17,900
1100,2	18,590	1100,1	17,880	1100,2	18,100	1100,0	18,590	1100,1	20,610
1200,0	20,990	1200,0	20,180	1200,2	20,480	1200,1	21,030	1200,1	23,350
1300,1	23,440	1300,2	22,550	1300,0	22,860	1300,2	23,480	1300,0	26,120
1399,9	25,860	1400,0	24,910	1400,1	25,250	1400,2	25,940	1400,1	28,890
1500,0	28,340	1500,1	27,300	1500,2	27,650	1500,1	28,420	1500,0	31,690

Уравнения (7.89) ... (7.93) описывают экспериментальные значения энтальпии со средним квадратическим отклонением 56; 84; 55; 57 и 48 Дж/(моль · ат. Hf) соответственно.

Дифференцированием выражений (7.89) ... (7.93) по температуре получены следующие уравнения температурной зависимости теплоемкости соединений, Дж/(К · моль · ат. Hf):

$$HfC_{0,923}O_{0,058}:\ C_p = 23{,}949 + 0{,}534\cdot10^{-3}T - 3{,}830\cdot10^{5}T^{2}; \quad (7.94)$$

$$HfC_{0,820}N_{0,163}O_{0,043}:\ C_p = 22{,}856 + 0{,}706\cdot10^{-3}T - 3{,}481\cdot10^{5}T^{-2}; \quad (7.95)$$

$$HfC_{0,540}N_{0,434}O_{0,078}:\ C_p = 23{,}139 + 0{,}742\cdot10^{-3}T - 3{,}595\cdot10^{5}T^{-2}; \quad (7.96)$$

$$HfC_{0,291}N_{0,664}O_{0,098}:\ C_p = 24{,}319 + 0{,}344\cdot10^{-3}T - 4{,}437\cdot10^{5}T^{-2}; \quad (7.97)$$

$$HfN_{0,800}O_{0,09}:\ C_p = 26{,}036 + 1{,}470\cdot10^{-3}T - 4{,}649\cdot10^{5}T^{-2}. \quad (7.98)$$

Для расчета уравнений температурной зависимости энтропии стандартные значения S^o_{298} для карбонитридов были оценены с помощью второго сравнительного метода (см. п. 3.6) с использованием S^o_{298} (HfC) = = 19,82 Дж/(моль · ат. Hf) [95] и S^o_{298} (HfN) = 22,60 Дж/(моль · ат. Hf) [112], а также сглаженных значений C_{p298} карбонитридов исследованных составов, которые получены на основе уравнений (7.94) ... (7.98). В результате получены следующие значения стандартной энтропии карбонитридов: 19,82; 19,66; 19,80; 20,67; 22,60 Дж/(моль · ат. Hf) для препаратов $HfC_{0,923}O_{0,058}$; $HfC_{0,820}N_{0,163}O_{0,043}$; $HfC_{0,540}N_{0,434}O_{0,079}$; $HfC_{0,291}N_{0,664}O_{0,098}$ и $HfN_{0,800}O_{0,090}$ соответственно.

По известному термодинамическому соотношению с использованием приведенных значений стандартной энтропии и соотношений (7.94) ... (7.98) получены уравнения температурной зависимости энтропии исследованных веществ, Дж/(К · моль · ат. Hf):

$$HfC_{0,923}O_{0,058}:\ S^o_T = 55{,}155\lg T + 0{,}534\cdot10^{-3}T + 1{,}915\cdot10^{5}T^{-2} - 118{,}96; \quad (7.99)$$

$$HfC_{0,820}N_{0,163}O_{0,043}:\ S^o_T = 52{,}637\lg T + 0{,}706\cdot10^{-3}T + 1{,}740\cdot10^{5}T^{-2} - 112{,}75; \quad (7.100)$$

$$HfC_{0,540}N_{0,434}O_{0,078}:\ S^o_T = 53{,}298\lg T + 0{,}742\cdot10^{-3}T + 1{,}798\cdot10^{5}T^{-2} - 114{,}29; \quad (7.101)$$

$$HfC_{0,291}N_{0,664}O_{0,098}:\ S^o_T = 56{,}007\lg T + 0{,}344\cdot10^{-3}T + 2{,}218\cdot10^{5}T^{-2} - 120{,}50; \quad (7.102)$$

$HfN_{0,800}O_{0,09}$: $S^{\circ}_T = 59{,}961 \lg T + 1{,}470 \cdot 10^{-3} T +$
$$+ 2{,}324 \cdot 10^5 T^{-2} - 128{,}82. \qquad (7.103)$$

С использованием этих выражений, а также зависимостей (7.89) ... (7.93) получены уравнения температурной зависимости приведенной энергии Гиббса, Дж/(К · моль · ат. Hf):

$$HfC_{0,923}O_{0,058}: \ \Phi'_T = 55{,}155 \lg T + 0{,}267 \cdot 10^{-3} T - 1{,}915 \cdot 10^5 T^{-2} + 8448 T^{-1} - 142{,}91; \qquad (7.104)$$

$$HfC_{0,820}N_{0,163}O_{0,043}: \ \Phi'_T = 52{,}637 \lg T + 0{,}353 \cdot 10^{-3} T - 1{,}740 \cdot 10^5 T^{-2} + 8013 T^{-3} - 135{,}61; \qquad (7.105)$$

$$HfC_{0,540}N_{0,434}O_{0,078}: \ \Phi'_T = 53{,}298 \lg T + 0{,}371 \cdot 10^{-3} T - 1{,}798 \cdot 10^5 T^{-2} + 8137 T^{-1} - 137{,}43; \qquad (7.106)$$

$$HfC_{0,291}N_{0,664}O_{0,098}: \ \Phi'_T = 56{,}007 \lg T + 0{,}172 \cdot 10^{-3} T - 2{,}218 \cdot 10^5 T^{-2} + 8755 T^{-1} - 144{,}82; \qquad (7.107)$$

$$HfC_{0,800}O_{0,09}: \ \Phi'_T = 59{,}961 \lg T + 0{,}735 \cdot 10^{-3} T - 2{,}324 \cdot 10^5 T^{-2} + 9402 T^{-1} - 154{,}86. \qquad (7.108)$$

Уравнения (7.94) ... (7.108) пригодны для расчета соответствующих функций в интервале 298 ... 1500 К. При этом ошибка значений энтальпии оценивается величиной 0,25 ... 0,5 %, остальных функций 0,5 ... 1 %.

Как видно из рис. 39, изотермы энтальпии и теплоемкости системы $HfC_xN_yO_z$ имеют нелинейный характер, обнаруживая минимум при некотором значении параметра x. Следовательно, нелинейными относительно параметра x должны быть и уравнения температурно-концентрационной зависимости энтальпии и теплоемкости этой системы.

Средний индекс при кислороде в исследованных препаратах составляет 0,07. Выразив приближенно общую формулу исследованных соединений как $HfC_xN_{0,93-x}O_{0,07}$, где x изменяется от 0 до 0,93, всю совокупность экспериментальных данных аппроксимировали полиномом температурно-концентрационной зависимости энтальпии типа (3.35). В результате на ЭВМ ЕС-1020 методом наименьших квадратов получено следующее уравнение энтальпии системы $HfC_xN_{0,93-x}O_{0,07}$, Дж/(моль · ат. Hf) [335, 363]:

$$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298} = 26{,}021 T + 0{,}490 \cdot 10^{-3} T^2 + 3{,}052 \cdot 10^5 T^{-1} + 1219x - 9{,}044 xT + 6{,}239 x^2 T - 8863. \qquad (7.109)$$

Уравнение (7.109) со средним квадратическим отклонением 182 Дж/моль описывает всю совокупность экспериментальных данных

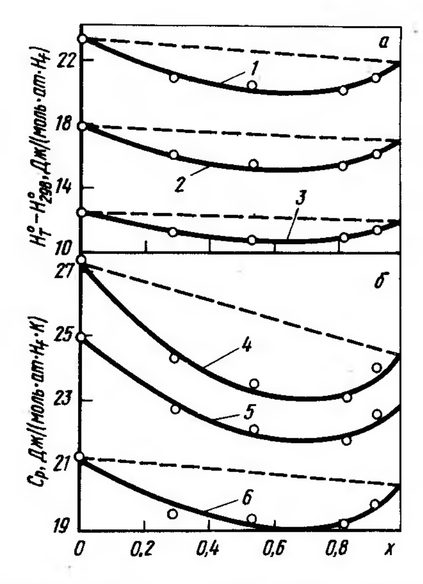


Рис. 39. Изотермы энтальпии (*а*) и теплоемкости (*б*) в системе $HfC_xN_yO_z$:
1 – T = 1200 К; 2 – 100; 3 – 800; 4 – 1100; 5 – 500; 6 – 300 К

табл. 86. Относительное отклонение рассчитанных по уравнению (7.109) и экспериментальных значений энтальпии не выходит в основном за пределы 1,5 %.

В табл. 87 приведены доверительные границы коэффициентов уравнения (7.109), рассчитанные по методике, изложенной в п. 3.4 для доверительной вероятности 0,95. Данные этой таблицы показывают, что коэффициенты уравнения (7.109) являются статистически значимыми.

Дифференцированием выражения (7.109) по температуре получена температурно-концентрационная зависимость теплоемкости системы $HfC_xN_{0,93-x}O_{0,07}$, Дж/(К · моль · ат. Hf):

Таблица 87. Доверительные границы δA_i коэффициентов A_i температурно-концентрационной зависимости энтальпии карбонитридов гафния

A_i	δA_i	A_i	δA_i
26,021	11,611	9,044	1,430
$0{,}490 \cdot 10^{-3}$	$0{,}406 \cdot 10^{-4}$	6,239	1,123
$3{,}052 \cdot 10^5$	$2{,}925 \cdot 10^4$	8863	1044
1219	1009		

Таблица 88. Относительное отклонение значений теплоемкости, рассчитанных по (7.116), от полученных по (7.94) . . . (7.98)

T, К	$\Delta_{отн}$, %, для составов				
	$HfC_{0,923}O_{0,058}$	$HfC_{0,82}N_{0,163}O_{0,043}$	$HfC_{0,54}N_{0,434}O_{0,079}$	$HfC_{0,291}N_{0,664}O_{0,098}$	$HfN_{0,80}O_{0,09}$
298,15	+0,04	+0,51	+2,54	+6,90	+2,77
300	+0,04	+0,50	+2,54	+6,82	+2,62
400	−0,30	+0,32	+1,18	+3,32	+2,11
500	−0,42	+0,25	+0,72	+2,33	+1,32
600	−0,48	+0,23	+0,49	+1,59	+0,26
700	−0,49	+0,22	+0,44	+1,40	−0,34
800	−0,48	+0,23	+0,39	+1,34	−0,72
900	−0,47	+0,25	+0,43	+1,41	−1,12
1000	−0,44	+0,26	+0,47	+1,53	−1,44
1100	−0,44	+0,29	+0,51	+1,69	−1,72
1200	−0,32	+0,30	+0,59	+1,88	−2,00
1300	−0,34	+0,33	+0,67	+2,08	−2,20
1400	−0,30	+0,35	+0,75	+2,28	−2,40
1500	−0,26	+0,37	+0,83	+2,48	−2,60

$$C_p = 26{,}01 + 0{,}980 \cdot 10^{-3} T - 3{,}052 \cdot 10^5 T^{-2} - 9{,}044x + 6{,}239x^2. \qquad (7.110)$$

В табл. 88 приведено относительное отклонение $\Delta_{отн}$ значений теплоемкости, рассчитанных по этому уравнению, от полученных по зависимостям (7.94) . . . (7.98) для отдельных составов.

Видно, что уравнение температурно-концентрационной зависимости в основном в пределах 1,5 % описывают теплоемкость системы $HfC_xN_{0,93-x}O_{0,07}$.

Для расчета термодинамических свойств рассматриваемой системы пересчитаем уравнения (7.109) и (7.110) в единицы Дж/моль и Дж/(моль · К) соответственно. Для этого умножим уравнения (7.109) и (7.110) на число атомов в формуле $HfC_xN_{0,93-x}O_{0,07}$, т.е. на 2.

В результате для энтальпии (Дж/моль) и теплоемкости, Дж/(моль · К), получим

$$H^o_T - H^o_{298} = 52{,}042T + 0{,}980 \cdot 10^{-3} T^2 + 6.104 \cdot 10^5 T^{-1} + 2438x - 18{,}088xT + 12{,}478x^2 T - 17726; \qquad (7.111)$$

$$C_p = 52{,}042 + 1{,}960 \cdot 10^{-3} T - 6{,}104 \cdot 10^5 T^{-2} - 18{,}088x + 12{,}478x^2. \qquad (7.112)$$

В новых единицах будет иное соотношение между энтальпией и теплоемкостью системы $HfC_xN_{0,93-x}O_{0,07}$. Найденное на основе S^o_{298} (HfC) = 39,64 Дж/(моль · К) [95] и S^o_{298} (HfN) = 45,20 Дж/(моль · К) [112] и C_{p298} из (7.112) при $x = 0$ и $x = 1$ оно имеет вид

$$S^o_{298} = 0{,}9911 C_{p298} - 0{,}08. \qquad (7.113)$$

Подставляя в (7.112) T = 298 К и полученный результат в (7.113), найдем следующее уравнение зависимости стандартной энтропии от параметра x, Дж/(моль · К):

$$S^o_{298} = 45{,}20 - 17{,}927x + 12{,}367x^2. \qquad (7.114)$$

Эта зависимость и соотношение (7.112) послужили основой для вывода уравнения температурно-концентрационной зависимости энтропии системы $HfC_xN_{0,93-x}O_{0,07}$, Дж/(моль · К):

$$S^o_T = 119{,}853 \lg T + 1{,}960 \cdot 10^{-3} T + 3{,}052 \cdot 10^5 T^{-2} - 41{,}657x \lg T + 28{,}737x^2 \lg T - 17{,}927x + 12{,}367x^2 - 223{,}39. \qquad (7.115)$$

Приведенная энергия Гиббса в зависимости от температуры и состава описывается следующей формулой, Дж/(моль · К):

$$\Phi'_T = 119{,}853 \lg T + 0{,}980 \cdot 10^{-3} T - 3{,}052 \cdot 10^5 T^{-2} -$$

$$- 41{,}657x\ \lg T + 28{,}737x^2\ \lg T + 0{,}161x - 0{,}111x^2 -$$
$$- 2438xT^{-1} + 17726T^{-1} - 275{,}43. \quad (7.116)$$

Для определения концентрационной зависимости стандартной энтальпии образования в системе $HfC_xN_{0,93-x}O_{0,07}$ нами на основе результатов по изучению концентрационной зависимости энтальпий образования карбидов и оксикарбидов гафния [153] получено значение ΔH^o_{f298} ($HfC_{0,923}O_{0,058}$), равное −221,619 кДж/моль. Используя также значение ΔH^o_{f298} (HfN) = −373,631 кДж/моль [112] и полагая, что недостаток азота в образце $HfN_{0,8}O_{0,09}$ будет компенсирован присутствием кислорода, авторы настоящей работы исходя из условия равенства средней энергии связи в родственных соединениях (см. п. 3.6) получили следующее уравнение зависимости стандартной энтальпии образования от параметра x в формуле $HfC_xN_{0,93-x}O_{0,07}$, кДж/моль:

$$\Delta H^o_{f298} = -373{,}631 + 152{,}012x. \quad (7.117)$$

С использованием значений $\Phi'_T(O_2)$, $\Phi'_T(N_2)$ из [204], $\Phi'_T(C)$ из [132] и $\Phi'_T(Hf)$ из [126] по приведенным в предыдущих разделах соотношениям на ЭВМ ЕС-1020 рассчитаны таблицы основных термодинамических свойств карбонитридов гафния и реакций их получения (табл. III приложения).

Установлено, что, как и в предыдущих случаях, зависимость энергии Гиббса образования карбонитридов гафния от температуры имеет линейный характер и может быть выражена уравнением, Дж/моль:

$$\Delta G^o_T = A + BT. \quad (7.118)$$

В табл. 89 приведены коэффициенты уравнения (7.118). В этой же таблице приведено максимальное относительное отклонение Δ_{max} значений ΔG^o_T, полученных по уравнению (7.118), от табличных.

Таблица 89. Коэффициенты уравнения температурной зависимости энергии Гиббса образования карбонитридов гафния

x в формуле $HfC_xN_{0,93-x}O_{0,07}$	$-A$	B	Δ_{max}, %
0,0	371398	52,42	1,04
0,1	356976	58,42	0,36
0,2	342402	60,50	0,24
0,3	327666	60,61	0,14
0,4	312804	58,89	0,03
0,5	297779	55,20	0,06
0,6	282579	49,50	0,11
0,7	267277	42,04	0,18
0,8	251802	32,58	0,21
0,9	236173	21,19	0,22

Отметим, что наши данные по стандартной энергии Гиббса образования карбида и нитрида гафния в пределах 5,7 и 2,7 % согласуются с данными, приведенными в [112]. Данные по температурной зависимости энергии Гиббса образования нитрида гафния, полученные нами, и данные [11] при 298 К согласуются в пределах 4 %, а при 1500 К – в пределах 22 %.

Для карбида гафния различие значений ΔG^o_T по нашим данным и данным [125] составляет 1...4 % в общем температурном интервале.

Данные табл. 92 показывают, что образование карбонитридов гафния из элементов в интервале 298...2000 К возможно, хотя с повышением температуры их устойчивость уменьшается.

Учитывая приближенность формулы $HfC_xN_{0,93-x}O_{0,07}$, ошибка значений энтальпии, теплоемкости, энтропии и приведенной энергии Гиббса, представленных в приложении для карбонитридов гафния оценивают величиной 1...1,5 %, а значений ΔG^o_T величиной 5...10 % из-за оценочных значений энтальпии образования карбонитридов.

Глава 8. ТЕРМОДИНАМИКА КУБИЧЕСКИХ КАРБОНИТРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ V ГРУППЫ

8.1. КАРБОНИТРИД ВАНАДИЯ

Обзор исследований термодинамических свойств кубического карбида ванадия дан в п. 5.1. Рассмотрим здесь кратко результаты исследования термодинамических свойств нитрида ванадия.

Данные исследования теплоемкости нитрида ванадия при низких (57...296 К) температурах приведены в работе [160]. Исследование выполнено с помощью адиабатического калориметра. Нитрид синтезирован нагреванием при 1200 К порошка ванадия в точке очищенных азота и водорода (5:1) в течение 28 ч. Рентгеновский анализ показал, что препарат состоял только из VN, который, по данным химического анализа, содержал 78,24 % V и 0,05 % C.

Экспериментальные значения теплоемкости приведены в табл. 90.

Отметим, что значение теплоемкости при T = 298,16 К получено экстраполяцией экспериментальных данных. Осуществив экстраполяцию теплоемкости к 0 К с помощью функций Дебая [D(351/T), авторы [160] рассчитали стандартную энтропию нитрида ванадия: S^o_{298} = = 37,28 ± 0,17 Дж/(моль · К).

Кинг [161] исследовал методом смешения температурную зависимость энтальпии нитрида ванадия, полученного авторами [160], в интервале 397,2...1611 К. Исследуемый образец помещали в герметичную ампулу из сплава родия и платины.

По экспериментальным данным [161], методом Шомета с исполь-

Таблица 90. Теплоемкость нитрида ванадия при низких температурах [160], Дж/(моль · К)

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
52,6	5,322	115,1	17,80	216,1	31,31
56,7	6,209	125,1	19,45	226,1	32,33
60,9	7,121	135,0	21,07	235,8	33,16
65,1	8,054	145,6	22,65	246,1	34,14
69,4	8,996	155,5	24,10	256,1	35,06
73,5	9,985	165,4	25,46	266,0	35,76
80,0	11,25	175,3	26,84	276,0	36,51
84,8	12,20	185,6	28,03	286,1	37,23
94,7	14,13	195,9	29,20	296,3	37,88
104,5	15,94	205,8	30,31	298,16	37,99

зованием $C_{p\,298,16}$ из [160] получено уравнение температурной зависимости энтальпии для интервала 298,16 . . . 1600 К, Дж/моль:

$$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298} = 45{,}772T + 4{,}393 \cdot 10^{-3} + 9{,}247 \cdot 10^5 - 17138. \qquad (8.1)$$

Дифференцированием (8.1) по температуре получено уравнение температурной зависимости теплоемкости, Дж/(моль · К):

$$C_p = 45{,}772 + 8{,}786 \cdot 10^{-3}T - 9{,}247 \cdot 10^5 T^{-2}. \qquad (8.2)$$

Результаты Сато [224], который с использованием ледяного калориметра исследовал энтальпию образца, содержащего 97,33 % VN и 2,07 % SiO_2, при трех температурах имеют, по-видимому, лишь историческое значение. Полученные результаты на 1,5 . . . 5 % отличаются от результатов Кинга. Приведем тем не менее уравнение теплоемкости из работы [224], Дж/(моль · К):

$$C_p = 19{,}259 + 7{,}176 \cdot 10^{-2}T - 2{,}872 \cdot 10^{-5}T^2. \qquad (8.3)$$

Это уравнение используют для интервала 298 . . . 732 К.

Авторы [73, 226] исследовали энтальпию кубических нитридов ванадия трех составов в области гомогенности в интервале 400 . . . 1400 К. Исследование выполнено методом смешения на вакуумных калориметрических установках, одна из которых описана в п. 2.2, а другая — в работе [227]. Суммарная погрешность измерений энтальпии не превышала 1,2 %.

Порошки нитридов получены азотированием ванадия в токе аммиака и азота высокой чистоты при 1273 . . . 1673 К в течение 4 . . . 5 ч. Рентгеновский фазо́вый анализ показал однофазность препаратов и наличие кристаллической решетки типа NaCl. Результаты химического и рентгеновского анализов образцов нитридов ванадия представлены в табл. 91.

Таблица 91. Результаты химического, % (по массе), и рентгеновского анализов нитридов ванадия

Состав	До опытов		После опытов		a, нм
	V	N	V	N	
$VN_{0,79}$	81,8	17,8	81,8	17,7	0,4090
$VN_{0,86}$	80,8	19,0	80,8	19,0	0,4105
$VN_{0,97}$	78,6	21,0	78,7	21,0	0,4126

Экспериментальные данные работ [73, 226] по энтальпии нитридов ванадия описываются следующими уравнениями, Дж/моль:

$$VN_{0,79}: \; H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298} = 40{,}706T + 4{,}494 \cdot 10^{-3}T^2 + 8{,}159 \cdot 10^5 T^{-1} - 15272; \qquad (8.4)$$

$$VN_{0,86}: \; H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298} = 42{,}346T + 4{,}535 \cdot 10^{-3}T^2 + 8{,}577 \cdot 10^5 T^{-1} - 15903; \qquad (8.5)$$

$$VN_{0,97}: \; H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298} = 46{,}405T + 3{,}924 \cdot 10^{-3}T^2 + 12{,}050 \cdot 10^5 T^{-1} - 18230. \qquad (8.6)$$

Температурно-концентрационные зависимости энтальпии, Дж/моль, и теплоемкости, Дж/(моль · К), приведенные в этих работах, для системы VC_{1-x} имеют вид

$$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298} = (1 - 0{,}419x)(43{,}497T + 5{,}498 \cdot 10^{-3}T^2 + 7{,}824 \cdot 10^5 T^{-1} - 16025); \qquad (8.7)$$

$$C_p = (1 - 0{,}419x)(43{,}497 + 10{,}996 \cdot 10^{-3}T - 7{,}824 \cdot 10^5 T^{-2}). \qquad (8.8)$$

С использованием этих уравнений и результатов работы [160] рассчитаны термодинамические свойства $VN_{1,0}$ в интервале 298 . . . 1600 К. В работе [8] концентрационная зависимость энтальпии VN_{1-x} представлена в виде экспоненты и получено иное обобщенное уравнение энтальпии, Дж/моль:

$$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298} = e^{-0{,}428x}(43{,}376T + 5{,}535 \cdot 10^{-3}T^2 + 7{,}740 \cdot 10^5 T^{-1} - 16025). \qquad (8.9)$$

Наиболее надежная величина стандартной энтальпии образования нитрида ванадия получена авторами [228]. Нитрид изготовлен нагреванием порошка чистого металлического ванадия в смеси азота и водо-

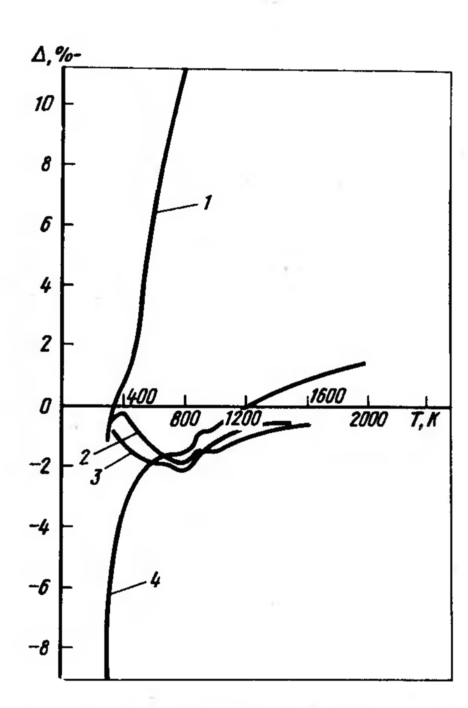


Рис. 40. Относительное отклонение литературных экспериментальных значений теплоемкости от полученных по уравнению (8.10):
1 — [224]; *2* — [161]; *3* — [73, 226]; *4* — расчет по формуле (8.27)

рода (3 : 1) с последующей выдержкой в токе очищенного азота в течение 140 ч. Образец содержал 99,93 % VN. По данным [228], $\Delta H^{\circ}_{f\,298,16} = -215{,}238$ кДж/моль. Следует отметить, что именно результаты работы [228] рекомендованы для практического использования в фундаментальном справочнике [112].

Нами с использованием низкотемпературных данных работы [160] получено уравнение теплоемкости (8.10) для интервала температур 0...2300 К. Комбинация функций Дебая и Эйнштейна найдена на основе экспериментальных данных [160] в интервале 52...250 К, коэффициент электронной теплоемкости γ согласно [10] принят равным $4{,}5 \cdot 10^{-3}$ Дж/($К^2$ · моль). Уравнение теплоемкости нитрида ванадия имеет вид, Дж/(моль · К):

$$C_p = D(357/T) + E(843/T) + 4{,}5 \cdot 10^{-3} T + 5{,}23 \cdot 10^{-5} T^{3/2}. \qquad (8.10)$$

Коэффициент ангармонической составляющей теплоемкости $\alpha = 5{,}23 \cdot 10^{-5}$ определен путем сопоставления значений теплоемкости, получаемых по трем первым членам уравнения (8.10) с экспериментальными данными [160] в интервале 250...298,15 К. На рис. 40 представ-

Таблица 92. Термодинамические свойства нитрида ванадия

T, К	C_p, Дж/(моль · К)	$H^{\circ}_T - H^{\circ}_0$, Дж/моль	S°_T, Дж/(моль · К)	Φ°_T, Дж/(моль · К)
1	2	3	4	5
0	0	0	0	—
10	0,0469	0,2343	0,0209	—
20	0,4251	2,594	0,1506	0,0251
30	1,282	11,13	0,4728	0,1004
40	2,787	31,48	1,033	0,2469
50	4,812	69,45	1,854	0,4644
60	7,092	129,0	2,916	0,7657
70	9,297	210,9	4,171	1,159
80	11,30	313,9	5,544	1,619
90	13,26	436,8	6,987	2,134
100	15,09	578,6	8,481	2,694
120	18,32	912,9	11,52	4,037
140	21,36	1310	14,57	5,213
160	24,12	1764	17,60	6,569
180	26,73	2273	20,59	7,962
200	29,12	2831	23,53	9,372
220	31,57	3438	24,42	10,79
240	33,56	4090	29,25	12,21
260	35,29	4778	32,01	13,63
280	36,88	5498	34,68	15,05
298,15	38,19	6180	37,04	16,31
300	38,34	6251	37,36	16,52
400	43,60	10347	49,20	23,34
500	46,94	14874	59,33	29,58
600	49,12	19677	68,12	35,32
700	50,84	24763	75,65	40,40
800	52,38	29836	82,55	45,27
900	53,35	35125	88,83	49,79
1000	54,48	40518	94,52	54,02
1100	55,44	46016	99,75	57,91
1200	56,32	51187	104,60	61,59
1300	57,20	57283	109,16	65,10
1400	58,07	63049	113,43	68,41
1500	58,95	68902	117,49	71,55
1600	59,79	74839	121,34	74,56
1700	60,63	80860	124,98	77,40
1800	61,46	86964	128,91	80,17
1900	62,30	93153	131,84	82,80
2000	63,14	99424	135,06	85,35
2100	63,97	105780	138,16	87,78
2200	64,81	112220	141,13	90,12
2300	65,69	118750	144,01	92,42

лено относительное отклонение экспериментальных значений теплоемкости нитрида ванадия от полученных по уравнению (8.10). Видно, что данные работ [161, 73, 226] в основном в пределах ошибки эксперимента согласуются с полученными нами, а результаты работы [224] являются явно ошибочными. Отметим, что значения теплоемкости VN в интервале 1600 . . . 2300 К получены впервые.

Учитывая то обстоятельство, что уравнение (8.10) описывает экспериментальные данные [160] с ошибкой, не превышающей в среднем 1,5 %, а также тот факт, что и при высоких температурах отклонение рассчитанных значений теплоемкости от наиболее надежных экспериментальных данных тоже не выходит в основном за пределы 1,5 %, можно предположить, что приведенные в табл. 92 термодинамические функции, полученные на основе (8.10), характеризуются ошибкой, не превышающей эту величину.

Данные по термодинамическим свойствам карбонитридов ванадия в литературе отсутствовали. Поэтому авторы [201] исследовали температурную зависимость энтальпии карбонитридов ванадия четырех составов в интервале 500 . . . 1500 К.

Образцы карбонитридов получали азотированием карбидных фаз в очищенном азоте при 1773 К в течение 6 ч. Соответствующие карбидные фазы получены синтезом из элементов в вакуумной печи ТВВ-5 при остаточном давлении $2{,}26 \cdot 10^{-3}$ Па и температуре 2073 К. Рентгеновский фазовый анализ показал их однофазность. Результаты химического анализа образцов приведены в табл. 93. Там же приведены результаты определения параметра кристаллической решетки карбонитридов, которое проведено по общепринятой методике с погрешностью ± (0,004 . . . 0,006) нм. Следует отметить, что значения параметров решеток карбонитридов удовлетворительно ложатся на прямую Вегарда, что свидетельствует об образовании между карбидом и нитридом ванадия непрерывных рядов твердых растворов и хорошо соответствует данным [327, 329].

При прессовании образцов в качестве пластификатора был использован 5 %-ный раствор поливинилового спирта в воде. После прессования образцы высушивали в вакуумном сушильном шкафу при 373 К испекали в графитовом контейнере в засыпке из порошка спекаемого состава при 1973 К в атмосфере азота, давление которого поддерживалось на уровне $2{,}026 \cdot 10^{5}$ Па. Образцы имели цилиндрическую форму диаметром 8 мм, масса их составляла 2,5 . . . 3 г, а пористость не превышала 18 %. Исследование проведено на установке, подробно описанной в п. 2.1. Экспериментальные данные по энтальпии карбонитридов ванадия приведены в табл. 94.

По данным табл. 94 получены следующие уравнения температурной зависимости энтальпии, Дж/моль:

$$VC_{0,27}N_{0,72}:\ H_T^0 - H_{298}^0 = 42{,}572T + 5{,}335 \cdot 10^{-3}T^2 +$$

Таблица 93. Результаты химического, % (по массе), и рентгеновского анализов карбонитридов ванадия

Формула	*a*, нм	До опытов				После опытов			
		V	$C_{связ}$	$C_{своб}$	N	V	$C_{связ}$	$C_{своб}$	N
$VC_{0,27}N_{0,72}$	0,41338	79,26	5,04	–	15,69	79,24	5,05	–	15,70
$VC_{0,42}N_{0,58}$	0,41406	79,40	7,85	0,1	12,64	79,39	7,83	0,1	12,65
$VC_{0,56}N_{0,39}$	0,41427	80,64	10,62	0,1	8,63	80,65	10,62	0,1	8,62
$VC_{0,81}N_{0,18}$	0,41537	80,40	15,31	0,3	3,95	80,40	15,32	0,3	3,95

Таблица 94. Экспериментальные значения энтальпии карбонитридов ванадия, кДж/моль

$VC_{0,27}N_{0,72}$		$VC_{0,42}N_{0,58}$		$VC_{0,56}N_{0,39}$		$VC_{0,81}N_{0,18}$	
T, К	$H_T^0 - H_{298}^0$	*T*, К	$H_T^0 - H_{298}^0$	*T*, К	$H_T^0 - H_{298}^0$	*T*, К	$H_T^0 - H_{298}^0$
500,80	8,410	501,00	8,370	501,50	8,080	500,50	7,740
599,48	12,780	600,25	12,730	600,65	12,420	600,04	12,100
701,05	17,530	701,15	17,410	701,70	17,090	701,37	16,730
800,25	22,450	802,35	22,390	801,25	21,820	800,55	21,410
903,65	27,790	901,75	27,540	901,95	27,070	901,45	26,450
1000,97	32,960	1001,06	32,840	999,75	32,180	1000,50	31,610
1101,57	38,300	1101,33	38,110	1100,15	37,500	1097,40	36,780
1198,80	43,730	1198,30	43,460	1199,70	42,870	1199,40	42,280
1300,57	49,380	1300,40	49,160	1300,75	48,400	1300,10	47,760
1400,20	54,940	1400,50	54,780	1399,80	53,900	1399,80	53,280
1500,25	60,640	1500,10	60,380	1500,20	59,510	1499,80	58,860

$$+7{,}824\cdot10^5T^{-1}-15876; \quad (8.11)$$

$VC_{0,42}N_{0,58}$: $$H^\circ_T-H^\circ_{298}=42{,}342T+5{,}389\cdot10^{-3}T^2+ +7{,}991\cdot10^5T^{-1}-15782; \quad (8.12)$$

$VC_{0,56}N_{0,39}$: $$H^\circ_T-H^\circ_{298}=42{,}145T+5{,}309\cdot10^{-3}T^2+ +9{,}832\cdot10^5T^{-1}-16334; \quad (8.13)$$

$VC_{0,81}N_{0,18}$: $$H^\circ_T-H^\circ_{298}=41{,}995T+5{,}289\cdot10^{-3}T^2+ +11{,}715\cdot10^5T^{-1}-16912. \quad (8.14)$$

Уравнения (8.11) ... (8.14) описывают экспериментальные данные со средним квадратическим отклонением 175, 191, 178 и 160 Дж/моль соответственно.

Дифференцированием выражений (8.11) ... (8.14) по температуре получены уравнения температурной зависимости теплоемкости, Дж/(моль · К), карбонитридов:

$VC_{0,27}N_{0,72}$: $$C_p=42{,}572+10{,}760\cdot10^{-3}T-7{,}824\cdot10^5T^{-2}; \quad (8.15)$$

$VC_{0,42}N_{0,58}$: $$C_p=42{,}342+10{,}778\cdot10^{-3}T-7{,}991\cdot10^5T^{-2}; \quad (8.16)$$

$VC_{0,56}N_{0,39}$: $$C_p=42{,}145+10{,}618\cdot10^{-3}T-9{,}832\cdot10^5T^{-2}; \quad (8.17)$$

$VC_{0,81}N_{0,18}$: $$C_p=41{,}995+10{,}578\cdot10^{-3}T-11{,}715\cdot10^5T^{-2}. \quad (8.18)$$

Для расчета уравнений температурной зависимости энтропии карбонитридов ванадия значения этой функции при 298 К рассчитаны вторым сравнительным методом (см. п. 3.6) на основе стандартных значений энтропии карбида [164] и нитрида [8, 112], равных 24,882 и 37,279 Дж/(моль · К) соответственно. В результате получены значения стандартных энтропий карбонитридов, равные 30,5; 27,9; 26,1 и 24,6 Дж/(моль · К) для карбонитридов $VC_{0,27}N_{0,72}$; $VC_{0,42}N_{0,58}$; $VC_{0,56}N_{0,39}$ и $VC_{0,81}N_{0,18}$ соответственно.

С использованием этих значений абсолютных энтропий при стандартных условиях, а также уравнений температурной зависимости теплоемкости (8.15) ... (8.18) получены следующие уравнения температурной зависимости абсолютной энтропии, Дж/(моль · К), карбонитридов:

$VC_{0,27}N_{0,72}$: $$S^\circ_T=98{,}04\lg T+10{,}670\cdot10^{-3}T+ +3{,}912\cdot10^5T^{-2}-213{,}81; \quad (8.19)$$

$VC_{0,42}N_{0,58}$: $$S^\circ_T=97{,}51\lg T+10{,}778\cdot10^{-3}T+ +3{,}996\cdot10^5T^{-2}-213{,}83; \quad (8.20)$$

$VC_{0,56}N_{0,39}$: $$S^\circ_T=96{,}93\lg T+10{,}618\cdot10^{-3}T+ +4{,}916\cdot10^5T^{-2}-215{,}50; \quad (8.21)$$

$VC_{0,81}N_{0,18}$: $$S^\circ_T=96{,}71\lg T+10{,}578\cdot10^{-3}T+ +5{,}858\cdot10^5T^{-2}-219{,}79. \quad (8.22)$$

Другие по сравнению с данными [201] значения свободного члена в этих уравнениях связаны с различием в методике определения S°_{298} карбонитридов в [201] и в настоящей работе.

На основании этих уравнений и зависимостей (8.11) ... (8.14) получены соотношения для температурной зависимости приведенной энергии Гиббса, Дж/(моль · К):

$VC_{0,27}N_{0,72}$: $$\Phi'_T=98{,}04\lg T+5{,}335\cdot10^{-3}T- -3{,}912\cdot10^5T^{-2}+15876T^{-1}-256{,}38; \quad (8.23)$$

$VC_{0,42}N_{0,58}$: $$\Phi'_T=97{,}51\lg T+5{,}389\cdot10^{-3}T- -3{,}996\cdot10^5T^{-2}-15782T^{-1}-256{,}17; \quad (8.24)$$

$VC_{0,56}N_{0,39}$: $$\Phi'_T=96{,}63\lg T+5{,}309\cdot10^{-3}T- -4{,}916\cdot10^5T^{-2}+16334T^{-1}-257{,}65; \quad (8.25)$$

$VC_{0,81}N_{0,18}$: $$\Phi'_T=96{,}71\lg T+5{,}289\cdot10^{-3}T- -5{,}853\cdot10^5T^{-2}+16912T^{-1}-261{,}785. \quad (8.26)$$

Уравнения (8.11) ... (8.26) могут быть использованы для расчета соответствующих термодинамических свойств в интервале 298 ... 1500 К. При этом ошибка определения энтальпии не превышает 0,5 %, теплоемкости 0,5 ... 1 %, а энтропии и приведенной энергии Гиббса — порядка 2 %.

На рис. 41 представлены изотермы энтальпии и теплоемкости системы VC_xN_{1-x}. Видно, что как энтальпия, так и теплоемкость обнаруживают значительные отрицательные отклонения от идеального состояния. Отметим, что для построения изотерм значения энтальпии и теплоемкости нитрида ванадия приняты по данным табл. 92, а его карбида — по [164]. Исходя из вида изотерм энтальпии и теплоемкости, для описания температурно-концентрационной зависимости энтальпии системы VC_xN_{1-x} авторы [335] приняли полином типа (3.35):

$$H^\circ_T-H^\circ_{298}=A+Bx+CxT+Dx^2T+ET+KT^2+LT^{-1}. \quad (8.27)$$

Ниже приведены коэффициенты уравнения (8.27) и их доверительные границы:

	A	B	C	D	E	K	L
A_i	−18118	52,433	−4,696	2,729	46,265	$4{,}525\cdot10^{-3}$	$12{,}750\cdot10^5$
δA_i	2037	405	0,641	0,484	2,617	$1{,}05\cdot10^{-3}$	$4{,}600\cdot10^5$

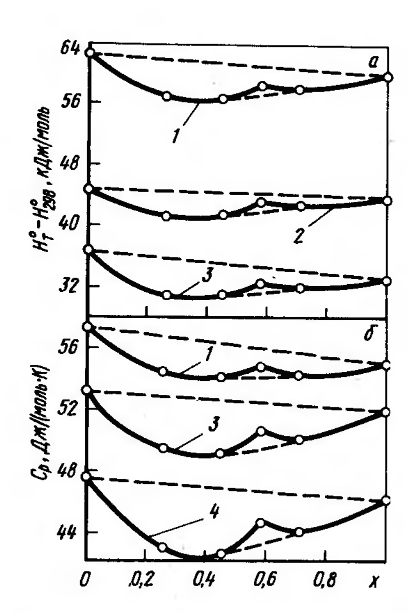


Рис. 41. Изотермы энтальпии (*а*) и теплоемкости (*б*) системы VC_xN_{1-x}:
1 – *T* = 1500 K; *2* – 1200; *3* – 1000; *4* – 500 K

Дифференцируя (8.27) по температуре, для теплоемкости соединений системы получаем выражение

$$C_p = E + 2KT - LT^{-2} + Cx + Dx^2. \qquad (8.28)$$

Для определения коэффициентов уравнения (8.27) экспериментальные данные (табл. 94) обработаны методом наименьших квадратов на ЭВМ ЕС-1020 совместно с данными по энтальпии карбида ванадия ($x = 1$) [164] и его нитрида ($x = 0$) (см. табл. 92). При этом для каждого из препаратов использовано очевидное условие: $H^o_T - H^o_{298} = 0$ при $T = 298$. По методике, описанной в п. 3.4, с доверительной вероятностью 0,95 определены доверительные границы δA_i коэффициентов уравнения (8.27).

Эти данные показывают, что для данной выборки экспериментальных данных статистически незначимым является только коэффициент B (коэффициент при x) и от члена Bx в уравнении (8.27) в принципе можно отказаться. Однако по обсуждавшейся уже причине (см. п. 7.1) не меняли вида аппроксимирующего полинома.

Таким образом, уравнение температурно-концентрационной зависимости энтальпии препаратов системы VC_xN_{1-x} имеет вид, Дж/моль:

$$H^o_T - H^o_{298} = 54{,}433x + 46{,}265T + 4{,}525 \cdot 10^{-3}T^2 +$$

$$+ 12{,}750 \cdot 10^5 T^{-1} - 4{,}696xT + 2{,}729x^2T - 18118. \qquad (8.29)$$

Это уравнение описывает всю совокупность экспериментальных данных со средним квадратическим отклонением 205 Дж/моль.

В основном относительное отклонение экспериментальных данных от вычисленных не превышает 1 %. Учитывая то обстоятельство, что погрешность определения энтальпии карбида ванадия [164] и его нитрида [226], использованных при выводе уравнения (8.29), составила 1,5 %, а также тот факт, что при этом накладывались еще ошибки определения состава образцов, такую точность описания следует признать удовлетворительной [75].

Путем дифференцирования выражения (8.29) по температуре получено уравнение температурно-концентрационной зависимости теплоемкости твердых растворов VC_xN_{1-x}, Дж/(моль · К):

$$C_p = 46{,}265 + 9{,}050 \cdot 10^{-3}T - 12{,}750 \cdot 10^5 T^{-2} -$$
$$- 4{,}696x + 2{,}729x^2. \qquad (8.30)$$

Значения теплоемкости, получаемые с помощью этого уравнения, в основном в пределах 1 ... 2 % согласуются с полученными по уравнениям для отдельных составов (8.15) ... (8.18) и только в области низких температур их различие больше (табл. 95).

Для получения уравнения температурно-концентрационной зависимости энтропии образцов системы VC_xN_{1-x} необходимо найти аналитическое выражение зависимости ее от состава при 298 K.

Таблица 95. Относительное отклонение значений теплоемкости, рассчитанных по (8.30), от полученных по (8.15) ... (8.18)

T, K	Δ, %, для составов			
	$VC_{0,27}N_{0,72}$	$VC_{0,42}N_{0,58}$	$VC_{0,56}N_{0,39}$	$VC_{0,81}N_{0,18}$
298,15	– 9,20	– 9,44	– 4,12	+ 2,00
300	– 9,01	– 9,21	– 3,98	+ 0,78
400	– 2,62	– 2,98	– 0,25	+ 2,36
500	– 2,59	+ 1,50	+ 3,22	+ 4,88
600	+ 0,61	+ 0,17	+ 1,59	+ 2,33
700	+ 1,01	– 0,02	+ 1,35	+ 2,06
800	+ 1,10	+ 0,60	+ 1,30	+ 1,81
900	+ 1,07	+ 0,57	+ 1,13	+ 1,50
1000	+ 0,97	+ 0,44	+ 0,95	+ 1,23
1100	+ 0,82	+ 0,26	+ 0,66	+ 0,93
1200	+ 0,62	+ 0,05	+ 0,48	+ 0,65
1300	+ 0,41	– 0,18	+ 0,23	+ 0,40
1400	+ 0,16	– 0,40	± 0,00	+ 0,12
1500	– 0,05	– 0,67	– 0,27	– 0,23

Такая зависимость получена нами вторым сравнительным методом на основе приведенных выше стандартных значений энтропии карбида и нитрида ниобия и величин стандартной теплоемкости этих соединений, рассчитанных по уравнению (8.30). В результате получено соотношение между стандартной энтропией и теплоемкостью системы VC_xN_{1-x}, Дж/(моль · К):

$$S^o_{298} = 6{,}302C_{p298} - 180{,}819. \qquad (8.31)$$

Подставляя в уравнение (8.30) значение $T = 298$ К и полученный результат в выражение (8.31), для зависимости стандартной энтропии системы VC_xN_{1-x} от параметра x имеем, Дж/(моль · К):

$$S^o_{298} = 37{,}279 - 25{,}594x + 17{,}198x^2. \qquad (8.32)$$

Используя это выражение, а также зависимость (8.30), получили следующее уравнение температурно-концентрационной зависимости энтропии системы VC_xN_{1-x}, Дж/(моль · К):

$$S^o_T = 106{,}55 \lg T + 9{,}050 \cdot 10^{-3} T + 6{,}375 \cdot 10^5 T^{-2} + $$
$$+ 10{,}81x \lg T + 6{,}28x^2 \lg T - 2{,}84x + 1{,}66x^2 - 236{,}20. \qquad (8.33)$$

На основе уравнений (8.29) и (8.33) получена температурно-концентрационная зависимость приведенной энергии Гиббса, Дж/(моль · К):

$$\Phi'_T = 106{,}55 \lg T - 10{,}81x \lg T + 6{,}28x^2 \lg T + 1{,}856x -$$
$$- 1{,}069x^2 + 4{,}525 \cdot 10^{-3} T - 6{,}375 \cdot 10^{-5} T^{-2} + 181188T^{-1} -$$
$$- 52{,}433xT^{-1} - 282{,}46. \qquad (8.34)$$

Для определения концентрационной зависимости стандартной энтальпии образования карбонитридов ванадия использованы приведенные в [112] значения энтальпии образования карбида ванадия $\Delta H^o_{f298} = -101{,}880$ кДж/моль и нитрида ванадия $\Delta H^o_{f298} = -215{,}238$ кДж/моль, а также описанный в п. 3.6 метод равенства средней энергии связи в родственных соединениях. В результате получено следующее уравнение зависимости стандартной энтальпии образования препаратов от параметра x в формуле VC_xN_{1-x}, кДж/моль [362]:

$$\Delta H^o_{f298} = -215{,}238 + 113{,}358x. \qquad (8.35)$$

Это позволило рассчитать температурную зависимость изменения энергии Гиббса реакций получения карбонитридов из элементов, протекающих по схеме

$$V + xC + 0{,}5(1-x)N_2 = VC_xN_{1-x}, \qquad (8.36)$$

где $0 \leqslant x \leqslant 1$.

Расчет проводили по формуле

$$\Delta G^o_T = \Delta H^o_{f298} - T\Delta\Phi'_T. \qquad (8.37)$$

Для вычисления ΔG^o_T в формулу (8.37) подставляли значения ΔH^o_{f298} из уравнения (8.35), а также изменение приведенной энергии Гиббса $\Delta\Phi'_T$ в результате реакции (8.36), которое вычисляли по соотношению

$$\Delta\Phi'_T = \Phi'_T(VC_xN_{1-x}) - [\Phi'_T(V) + x\Phi'_T(C) +$$
$$+ 0{,}5(1-x)\Phi'_T(N_2)]. \qquad (8.38)$$

Логарифм константы равновесия реакции (8.36) рассчитывали по уравнению

$$\lg K_p = (\Delta\Phi'_T/19{,}147) - (\Delta H^o_{f298}/19{,}147T). \qquad (8.39)$$

Значения Φ'_T для ванадия, азота и углерода заимствованы с соответствующим пересчетом из работ [126], [132] и [204] соответственно.

На основе приведенных выше уравнений на ЭВМ ЕС-1020 рассчитаны таблицы таких термодинамических функций: $H^o_T - H^o_{298}$, C_p, S^o_T, Φ'_T, ΔG, $\lg K_p$ в температурном интервале 298,15 ... 2000 К с шагом по температуре 100 К и по параметру x в формуле VC_xN_{1-x}, равному 0,1 (см. приложения).

Установлено, что значения энергии Гиббса образования карбонитридов для всех составов изменяются с температурой в интервале 298 ... 2000 К практически линейно. Это позволило представить температурную зависимость этой величины уравнением, Дж/моль:

$$\Delta G^o_T = A + BT. \qquad (8.40)$$

В табл. 96 приведены значения постоянных A и B уравнения (8.40). В последней колонке таблицы представлено максимальное отклонение данных, рассчитанных по уравнению (8.40), от полученных нами табличных значений.

Таблица 96. Коэффициенты уравнения температурной зависимости энергии Гиббса образования карбонитридов ванадия

x в формуле VC_xN_{1-x}	$-A$	B	Δ_{max}, %
0	213694	83,13	0,02
0,1	202626	77,39	0,99
0,2	191526	71,25	0,91
0,3	180388	64,71	0,82
0,4	169226	57,77	0,74
0,5	158022	50,41	0,71
0,6	146796	42,69	0,59
0,7	135530	34,55	0,59
0,8	124234	26,02	0,44
0,9	112902	17,08	0,38
1,0	101539	7,74	0,33

Следует отметить, что приведенные здесь значения стандартной энергии образования Гиббса для нитрида ванадия ($x = 0$) в пределах 1,2 % ошибки совпадают с приведенными в [112], а для карбида ванадия ($x = 1$) наблюдается совпадение значений в пределах 0,03 % ошибки.

Данные авторов по ΔG_T^o для VC в пределах 3...10 % согласуются с результатами [125]. Значения ΔG_T^o для нитрида ванадия, полученные нами, в пределах 2...3 % согласуются с приведенными в [13].

Из данных табл. 96 можно видеть, что устойчивость карбонитридов ванадия при повышении температуры заметно уменьшается. Это связано с увеличением вероятности потери азота с повышением температуры.

Таким образом, ошибка получаемых с помощью приведенных здесь уравнений температурно-концентрационной зависимости значений энтальпии, теплоемкости, энтропии и приведенной энергии Гиббса оценивается величиной 1...1,5 %, а значений энергии Гиббса образования и величин $\lg K_p$ — величиной 5...10 %.

8.2. КАРБОНИТРИД НИОБИЯ

В п. 5.2 рассмотрены и обсуждены результаты исследования термодинамических свойств кубического карбида ниобия. Ниже обсуждаются результаты исследования аналогичных свойств мононитрида ниобия.

Исследование теплоемкости нитрида ниобия при низких температурах рассмотрено в работах [230, 231].

Авторы [230] измеряли теплоемкость в интервале 11...20 К для определения температуры перехода мононитрида ниобия в сверхпроводящее состояние, поэтому результеты этой работы не имеют значения при определении термодинамических свойств.

С помощью адиабатического калориметра в интервале 13...30 К исследована теплоемкость мононитрида ниобия, содержащего 87,6 % Nb и 12,28 % N [231]. Вследствие значительного отличия состава образца от теоретического (86,90 % Nb + 13,10 % N) он содержал две гексагональные фазы с периодами решеток: 1) $a = 0{,}2957 \pm 0{,}003$ нм; $c = 0{,}2769 \pm 0{,}005$ нм; 2) $a = 0{,}2943 \pm 0{,}003$ нм; $c = 0{,}1124 \pm 0{,}01$ нм. Поскольку исследованные обрезцы были двухфазными, результаты [231] не могут быть использованы для расчета основных термодинамических свойств.

Авторы [232] методом смешения с помощью ледяного калориметра исследовали энтальпию нитрида ниобия в интервале 273...573 К. Нитрид получали путем нагревания высшего оксида ниобия в токе аммиака при 1223 К. Полученный препарат содержал 93,65 % NbN и 6,35 % Nb_2O_5. При расчете температурной зависимости теплоемкости NbN учтены результаты [232] и внесена поправка на содержавшийся в образце Nb_2O_5. Полученное при этом уравнение температурной зависимости теплоемкости NbN для интервала 273...600 К имеет вид, Дж/(моль · К):

$$C_p = 39{,}091 + 14{,}602 \cdot 10^{-3} T. \qquad (8.41)$$

С использованием этого уравнения, а также значения теплоемкости при 1643 К (согласно [11] температура фазового перехода $NbN_{гекс} \rightleftharpoons NbN_{куб}$), равного 58,58 Дж/(моль · К), в [11] для интервала 600...1643 К получена следующая температурная зависимость теплоемкости нитрида ниобия, Дж/(моль · К):

$$C_p = 44{,}932 + 8{,}304 \cdot 10^{-3} T. \qquad (8.42)$$

В этой же работе оценены величины S^o_{298}(NbN) = 43,932 ± 4,18 Дж/(моль · К) и $H^o_{298,15} - H^o_0$ = 7724 Дж/моль и табулированы основные термодинамические функции NbN в интервале 298,15...6000 К. Отметим, что результаты работы [11] следует рассматривать как оценочные. Так, по данным [4, 233], мононитрид ниобия характеризуется кубической гранецентрированной кристаллической решеткой, а по данным [14] — в интервале 298,15...1643 К гексагональной; кроме того, произвольной является оценка теплоемкости нитрида ниобия при 1643 К.

По этой причине необходимы исследования энтальпии и теплоемкости нитрида ниобия на тщательно аттестованных образцах.

Согласно оценке [196], выполненной на основе сопоставления положения элементов в периодической таблице, стандартная энтальпия образования мононитрида ниобия составляет −246,86 ± 21 кДж/моль.

Энтальпия образования при стандартных условиях исследована калориметрическим методом [210]. Образец получен путем нагревания при 1473...1673 К порошка ниобия в токе очищенного азота с последующей выдержкой при 1573 К. Полученный нитрид содержал 13,1 % N (теоретическое значение), по 0,01 % меди, никеля и кремния. Рентгеновским анализом установлена однофазность образца с кубической кристаллической решеткой, период которой оказался близок к установленному в работе [233]. По данным [210], в которые внесены поправки на примеси, стандартная энтальпия образования мононитрида ниобия составляет −234,304 кДж/моль. Рекомендуемые к использованию значения энтальпии приведены в фундаментальном издании [112].

Данные о температурных зависимостях энтальпии и теплоемкости карбонитридов ниобия в научной литературе отсутствовали, поэтому авторы [234] исследовали температурную зависимость энтальпии карбонитридов ниобия четырех составов в интервале температур от комнатных до 1500 К.

Образцы карбонитридов получали азотированием карбидных фаз в очищенном азоте при 1678 К в течение 6 ч. Соответствующие карбидные фазы получены синтезом из элементов в вакуумной печи ТВВ-5 при остаточном давлении $2{,}26 \cdot 10^{-2}$ Па и температуре 2073 К. Рентге-

новский фазовый анализ образцов показал их однофазность. Результаты химического анализа образцов приведены в табл. 97. Там же показаны результаты определения параметра кристаллической решетки карбонитридов по общепринятой методике с погрешностью ± 0,004... 0,006 нм. Следует отметить, что значения параметров решеток карбонитридов удовлетворительно ложатся на прямую Вегарда, что свидетельствует об образовании в системе NbC_xN_{1-x} непрерывных рядов твердых растворов и хорошо соответствуют данным [327, 328].

При прессовании образцов в качестве пластификатора был использован 5%-ный раствор поливинилового спирта в воде. После прессования образцы высушивали в вакуумном сушильном шкафу при 373 К и спекали в графитовом контейнере в засыпке из порошка карбонитрида ниобия спекаемого состава при температуре 1973 К в атмосфере азота, давление которого поддерживалось на уровне ~200 кПа. Образцы имели форму цилиндра диаметром 8 мм, массой 2,5... 3 г, а их пористость составляла 5... 18%. Исследование температурной зависимости энтальпии выполнено на установке, описанной в п. 2.1.

Потери тепла за время падения образца в калориметр рассчитывали с учетом времени его падения, площади и интегрального коэффициента излучения при данной температуре. При этом принимали, что коэффициент излучения не зависит от состава карбонитрида и равен коэффициенту излучения карбида ниобия [203]. Рабочий вакуум в процессе исследования был не хуже $1{,}33 \cdot 10^{-2}$ Па. Относительная величина поправки на теплообмен в этих условиях не превышала 2% наблюдаемого изменения сопротивления калориметрического термометра. Масса образцов в процессе исследования изменялась незначительно. Это позволяет считать, что состав обрезцов в процессе исследования был неизменным. Последний факт подтвержден исследованием химического состава образцов после опытов. Формулы препаратов рассчитаны по результатам анализа образцов до опыта. Общая относительная ошибка определения энтальпии не превышала 0,25%.

Экспериментальные данные по измерению энтальпии карбонитридов приведены в табл. 98.

Вследствие незначительного содержания в некоторых исследованных препаратах свободного углерода поправку к энтальпии на его присутствие в образцах не вводили.

По данным табл. 98 методом наименьших квадратов получены следующие уравнения температурной зависимости энтальпии, Дж/моль, карбонитридов для интервала 298... 1500 К:

$$NbC_{0,26}N_{0,72}:\ H^\circ_T - H^\circ_{298} = 43{,}388T + 3{,}468 \cdot 10^{-3} T^2 + 10{,}210 \cdot 10^5 T^{-1} - 16665; \quad (8.43)$$

$$NbC_{0,45}N_{0,58}:\ H^\circ_T - H^\circ_{298} = 43{,}304T + 3{,}448 \cdot 10^{-3} T^2 + 10{,}836 \cdot 10^5 T^{-1} - 16845; \quad (8.44)$$

Таблица 97. Результаты химического, % (по массе), и рентгеновского анализов карбонитридов ниобия

Формула	a, нм	До опытов				После опытов			
		Nb	$C_{связ}$	$C_{своб}$	N	Nb	$C_{связ}$	$C_{своб}$	N
$NbC_{0,26}N_{0,72}$	0,4426	87,4	3,01	Не обн.	9,47	87,5	3,06	Не обн.	9,48
$NbC_{0,45}N_{0,55}$	0,4429	87,8	5,07	0,02	7,01	87,7	4,92	0,02	7,00
$NbC_{0,58}N_{0,42}$	0,4446	88,0	6,60	0,08	5,39	88,1	6,66	0,08	5,37
$NbC_{0,71}N_{0,28}$	0,4453	88,5	8,00	0,08	3,38	88,5	7,99	0,07	3,39

Таблица 98. Экспериментальные значения энтальпии карбонитридов ниобия при различных температурах, кДж/моль

$NbC_{0,26}N_{0,72}$		$NbC_{0,45}N_{0,55}$		$NbC_{0,58}N_{0,42}$		$NbC_{0,71}N_{0,28}$	
T, К	$H^\circ_T - H^\circ_{298}$	T, К	$H^\circ_T - H^\circ_{298}$	T, К	$H^\circ_T - H^\circ_{298}$	T, К	$H^\circ_T - H^\circ_{298}$
501,5	7,981	501,26	7,892	506,93	8,288	504,70	8,180
600,3	12,340	604,26	12,340	599,26	12,780	600,85	12,760
702,0	16,870	701,93	16,530	700,35	17,690	699,48	17,410
800,5	21,370	800,45	21,060	800,15	12,480	800,25	22,130
901,0	26,200	901,15	25,970	901,35	27,360	901,55	27,110
999,5	31,060	1000,97	30,880	1002,15	32,440	1000,60	32,000
1100,3	36,330	1100,24	35,980	1100,60	37,560	1100,51	37,070
1200,2	41,430	1199,24	41,090	1199,51	42,750	1199,15	42,180
1301,0	46,740	1300,23	46,330	1300,06	48,160	1299,60	47,450
1400,5	51,900	1399,90	51,520	1397,48	53,390	1398,07	52,730
1499,6	57,150	1501,00	56,780	1500,30	58,880	1500,50	58,250

$NbC_{0,58}N_{0,42}$: $H_T^\circ - H_{298}^\circ = 44{,}225T + 3{,}648 \cdot 10^{-3}T^2 + 8{,}368 \cdot 10^5 T^{-1} - 16309;$ (8.45)

$NbC_{0,71}N_{0,28}$: $H_T^\circ - H_{298}^\circ = 43{,}932T + 3{,}598 \cdot 10^{-3}T^2 + 8{,}996 \cdot 10^5 T^{-1} - 16426.$ (8.46)

Среднее квадратическое отклонение экспериментальных значений энтальпии от рассчитанных по приведенным уравнениям составляет 181; 226; 168 и 131 Дж/моль для уравнений (8.43), (8.44), (8.45) и (8.46) соответственно.

Уравнения температурной зависимости теплоемкости, Дж/ (моль · К), исследованных соединений, исходя из приведенных выше соотношений, имеют вид

$NbC_{0,26}N_{0,72}$: $C_p = 43{,}388 + 6{,}936 \cdot 10^{-3}T - 10{,}210 \cdot 10^5 T^{-2};$ (8.47)

$NbC_{0,45}N_{0,53}$: $C_p = 43{,}304 + 6{,}896 \cdot 10^{-3}T - 10{,}836 \cdot 10^5 T^{-2};$ (8.48)

$NbC_{0,58}N_{0,42}$: $C_p = 44{,}225 + 7{,}296 \cdot 10^{-3}T - 8{,}368 \cdot 10^5 T^{-2};$ (8.49)

$NbC_{0,71}N_{0,28}$: $C_p = 43{,}962 + 7{,}196 \cdot 10^{-3}T - 8{,}996 \cdot 10^5 T^{-2}.$ (8.50)

Как видно из рис. 42, изотермы энтальпии и теплоемкости системы NbC_xN_{1-x} имеют экстремальный характер. При этом значения энтальпии и теплоемкости карбида ниобия взяты из [93], а нитрида ниобия — из [11]. На рис. 42 видно, что как энтальпия, так и теплоемкость системы NbC_xN_{1-x} во всем интервале температур и составов меньше соответствующих величин как для карбида ниобия, так и для его нитрида. Другими словами, псевдобинарная система NbC — NbN обнаруживает значительные отрицательные отклонения от идеального состояния, которые превосходят ошибку измерения энтальпии более чем на порядок. Это свидетельствует о заметном взаимодействии между NbC и NbN при образовании твердых растворов.

Отметим, что некоторые отклонения от общей закономерности изменения свойств с составом для карбонитрида $NbC_{0,58}N_{0,42}$ можно объяснить тем, что указанный состав имеет полностью комплектную неметаллическую подрешетку, в то время как другие составы характеризуются наличием вакантных мест в ней.

При получении уравнений температурной зависимости энтропии значения этой функции при 298 К были рассчитаны на основе величин стандартной энтропии карбида ниобия из нашей работы [93] и нитрида ниобия из работы [11]. При этом принимали, что энтропия, так же как энтальпия и теплоемкость, обнаруживает отрицательные отклонения от идеального состояния и относительная величина этого отклонения такая же, как и для теплоемкости. Полученные таким образом значения S_{298}° карбонитридов $NbC_{0,26}N_{0,72}$; $NbC_{0,45}N_{0,53}$;

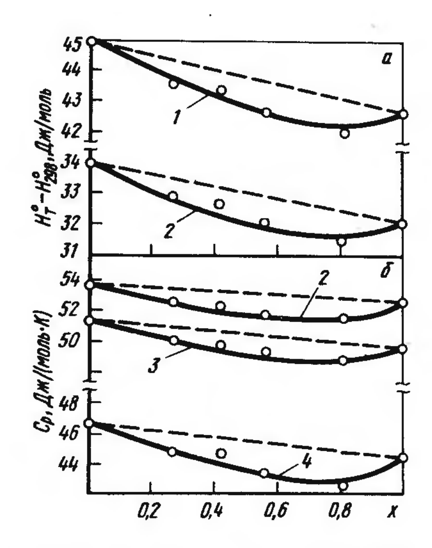


Рис. 42. Изотермы энтальпии (*а*) и теплоемкости (*б*) системы NbC_xN_{1-x}: *1* — *T* = 1200 К; *2* — 1000; *3* — 800; *4* — 500 К

$NbC_{0,58}N_{0,42}$; $NbC_{0,71}N_{0,28}$ составляют соответственно 39,44; 37,22; 36,38 и 35,34 Дж/ (моль · К). С использованием этих значений абсолютных энтропий при стандартных условиях, а также уравнений (8.47) . . . (8.50) получены следующие уравнения температурной зависимости абсолютной энтропии карбонитридов, Дж/ (моль · К)

$NbC_{0,26}N_{0,72}$: $S_T^\circ = 99{,}92 \lg T + 76{,}936 \cdot 10^{-3}T + 5{,}105 \cdot 10^5 T^{-2} - 215{,}58;$ (8.51)

$NbC_{0,45}N_{0,53}$: $S_T^\circ = 99{,}73 \lg T + 6{,}896 \cdot 10^{-3}T + 5{,}418 \cdot 10^5 T^{-2} - 217{,}67;$ (8.52)

$NbC_{0,50}N_{0,42}$: $S_T^\circ = 101{,}85 \lg T + 7{,}296 \cdot 10^{-3}T + 4{,}184 \cdot 10^5 T^{-2} - 222{,}48;$ (8.53)

$NbC_{0,71}N_{0,28}$: $S_T^\circ = 101{,}18 \lg T + 7{,}196 \cdot 10^{-3}T + 4{,}498 \cdot 10^5 T^{-2} - 222{,}19.$ (8.54)

На основе этих уравнений и зависимостей (8.43) . . . (8.46) температурная зависимость приведенной энергии Гиббса может быть представлена соотношениями, Дж/ (моль · К):

$NbC_{0,26}N_{0,72}$: $\Phi_T' = 99{,}92 \lg T + 3{,}468 \cdot 10^{-3}T -$

$$- 5{,}105 \cdot 10^5 T^{-2} + 16665 T^{-1} - 258{,}97; \quad (8.55)$$

$$NbC_{0,45}N_{0,53}: \quad \Phi'_T = 99{,}73 \lg T + 3{,}448 \cdot 10^{-3} T - 5{,}418 \cdot 10^5 T^{-2} + 16845 T^{-1} - 260{,}97; \quad (8.56)$$

$$NbC_{0,58}N_{0,42}: \quad \Phi'_T = 101{,}85 \lg T + 3{,}648 \cdot 10^{-3} T - 4{,}184 \cdot 10^5 T^{-2} + 16309 T^{-1} - 266{,}70; \quad (8.57)$$

$$NbC_{0,71}N_{0,28}: \quad \Phi'_T = 101{,}18 \lg T + 3{,}598 \cdot 10^{-3} T - 4{,}498 \cdot 10^5 T^{-2} + 16426 T^{-1} - 266{,}11. \quad (8.58)$$

Приведенные выше уравнения температурной зависимости энтальпии, теплоемкости, энтропии и приведенной энергии Гиббса могут быть использованы для расчета соответствующих функций в интервале 298 . . . 1500 K. При этом ошибка определения энтальпии оценивается величиной 0,25 . . . 0,5 %, теплоемкости, энтропии и приведенной энергии Гиббса – величиной 0,5 . . . 1 %.

С учетом вида изотерм энтальпии и теплоемкости для описания температурно-концентрационной зависимости этих функций в работе [82] принят полином типа (3.35). Для определения коэффициентов этого полинома экспериментальные данные (табл. 98) были обработаны методом наименьших квадратов совместно с данными по энтальпии карбида ниобия ($x = 0$) из работы [93] и его нитрида ($x = 0$) – из работы [11]. При этом для каждого из препаратов использовано очевидное условие $H^\circ_T - H^\circ_{298} = 0$ при $T = 298$ K.

В результате получено следующее выражение, Дж/моль:

$$H^\circ_T - H^\circ_{298} = 45{,}434T + 4{,}019 \cdot 10^{-3} T^2 + 5{,}913 \cdot 10^5 T^{-1} + 41{,}39x - 12{,}249xT + 11{,}113x^2 T - 15742. \quad (8.59)$$

Уравнение (8.59) описывает всю совокупность экспериментальных данных со средним квадратическим отклонением, составляющим 516 Дж/моль.

в основном относительное отклонение экспериментальных данных от вычисленных по уравнению (8.59) не превышает 1 % и только для состава $NbC_{0,71}N_{0,28}$ оно достигает 2 %. Учитывая, что погрешность определения энтальпии карбида ниобия [93] и его нитрида [11], включенная в обработку при выводе уравнения (8.59), составляет 1,5 . . . 2,0 %, а также тот факт, что при выводе его накладывались также ошибки определения состава образцов, такую точность описания следует признать удовлетворительной [75].

Ниже приведены доверительные границы коэффициентов уравнения (8.59), рассчитанные для доверительного интервала 0,95.

	A	B	C	D	E	K	L
A_i	–15742	41,39	–12,249	11,113	45,434	$4{,}019 \cdot 10^{-3}$	$5{,}913 \cdot 10^5$
δA_i . . .	5499	1057	1,70	1,31	7,27	$2{,}89 \cdot 10^{-3}$	$1{,}226 \cdot 10^5$

Эти данные показывают, что для данной выборки экспериментальных данных статистически незначимым является коэффициент B (коэффициент при x). Следовательно, от члена Bx в уравнении, описывающем температурно-концентрационную зависимость энтальпии NbC_xN_{1-x}, в дальнейшем можно отказаться.

Путем дифференцирования уравнения (8.59) по температуре получена температурно-концентрационная зависимость теплоемкости системы NbC_xN_{1-x}, Дж/(моль · К):

$$C_p = 45{,}434 + 8{,}038 \cdot 10^{-3} T - 5{,}913 \cdot 10^5 T^{-2} - 12{,}249x + 11{,}113x^2. \quad (8.60)$$

Рассчитанные по этому уравнению значения теплоемкости в пределах 3 . . . 5 % согласуются с полученными по уравнениям для отдельных составов и только в области низких температур это различие больше.

Для получения уравнения температурно-концентрационной зависимости энтропии системы NbC_xN_{1-x} необходимо найти аналитическое выражение ее зависимости от параметра x при $T = 298{,}15$ K. Для этого использованы стандартные значения энтропий компонентов квазибинарной системы NbC – NbN: $S^\circ_{298,\,NbC} = 35{,}01$ [93] и $S^\circ_{298,\,NbN} = 43{,}93$ Дж/(моль · К) [11]. Эти значения совместно с полученными выше значениями стандартной энтропии карбонитридов исследованных составов обработаны по методике, изложенной в п. 3.2, путем составления изотермы относительных значений энтропии и дальнейшего решения этой изотермы методом средних. В результате получено следующее уравнение зависимости стандартной энтропии, Дж/(моль · К), от состава:

$$S^\circ_{298} = 43{,}93 - 18{,}42x + 9{,}30x^2. \quad (8.61)$$

Используя это выражение, а также зависимость (8.60), получено уравнение температурно-концентрационной зависимости энтропии системы NbC_xN_{1-x}, Дж/(моль · К):

$$S^\circ_T = 104{,}63 \lg T - 28{,}21x \lg T + 25{,}59x^2 \lg T + 51{,}38x - 54{,}02x^2 + 8{,}038 \cdot 10^{-3} T + 2{,}957 \cdot 10^5 T^{-2} - 220{,}69. \quad (8.62)$$

Последнее выражение описывает значения энтропии, получаемые с помощью уравнений (8.51) . . . (8.54), с отклонением, не выходящим в основном за пределы 2,5 %.

С использованием соотношений (8.59) и (8.62) получена температурно-концентрационная зависимость приведенной энергии Гиббса системы NbC_xN_{1-x}, Дж/(моль · К):

$$\Phi'_T = 104{,}63 \lg T - 28{,}21x \lg T + 25{,}59x^2 \lg T - 41{,}39xT^{-1} + 63{,}63x - 65{,}13x^2 + 4{,}019 \cdot 10^{-3} T - 2{,}957 \cdot 10^5 T^{-2} + 15742T^{-1} - 266{,}12. \quad (8.63)$$

Для определения концентрационной зависимости стандартной энтальпии образования карбонитридов ниобия использованы значения энтальпии образования карбида ниобия $\Delta H^\circ_{f298} = -134{,}725$ кДж/моль [14] и нитрида ниобия $\Delta H^\circ_{f298} = -234{,}304$ кДж/моль [210], а также описанной в п. 3.6 метод равенства средней энергии связи в родственных соединениях. В результате получено следующее уравнение зависимости стандартной энтальпии образования препаратов от параметра x в формуле NbC_xN_{1-x}, Дж/моль:

$$\Delta H^\circ_{f298} = -234{,}304 + 99{,}579x. \quad (8.64)$$

С использованием уравнения (8.59) ... (8.64) на ЭВМ ЕС-1020 рассчитаны [235] таблицы основных термодинамических свойств карбонитридов ниобия и реакция их синтеза из элементов, которая протекает по схеме

$$Nb + xC + 0{,}5(1-x)N_2 = NbC_xN_{1-x}, \quad (8.65)$$

где $0 \leqslant x \leqslant 1$.

Изменение энергии Гиббса в результате этой реакции рассчитывали по формуле, аналогичной (8.37). При этом для расчета величины $\Delta\Phi'_T$, которую определяли по формуле, идентичной (8.38), значения Φ'_T ниобия, азота и углерода заимствованы соответственно из работ [126], [132] и [204] с соответствующим пересчетом. Логарифм контанты равновесия реакции (8.65) рассчитывали по формуле (8.39). В результате составлены таблицы таких термодинамических функций: $H^\circ_T - H^\circ_{298}$; C_p; S°_T; Φ'_T; ΔG и $\lg K_p$ в температурном интервале 298,15 ... 2000 К с шагом по температуре 100 К и по параметру x в формуле NbC_xN_{1-x}, равному 0,1 (табл. III приложения).

Как и для карбонитридов ванадия, энергия Гиббса образования карбонитридов ниобия изменяется с температурой практически линейно для всех составов. Следовательно, температурная зависимость этой величины может быть выражена уравнением, Дж/моль:

$$\Delta G^\circ_T = A + BT. \quad (8.66)$$

В табл. 99 приведены значения постоянных A и B уравнения (8.66). В последней колонке этой таблицы представлено максимальное относительное отклонение результатов, рассчитанных по уравнению (8.66), от полученных нами табличных данных.

Отметим, что значения стандартной энергии образования Гиббса

Таблица 99. Коэффициенты уравнения температурной зависимости энергии Гиббса образования карбонитридов ниобия

x в формуле NbC_xN_{1-x}	$-A$	B	Δ_{max}, %
0,0	232278	81,81	0,96
0,1	222995	75,72	1,16
0,2	213577	69,21	0,61
0,3	204026	62,29	0,49
0,4	194341	54,96	0,37
0,5	184522	47,22	0,29
0,6	174568	39,06	0,24
0,7	164479	30,49	0,23
0,8	154258	21,51	0,25
0,9	143902	12,12	0,30
1,0	133212	2,314	0,25

для карбида и нитрида ниобия в пределах 0,12 и 1,4 % соответственно совпадают с данными [112] и во всем температурном интервале в пределах 4 % совпадают с данными [125] для NbC, а в пределах 1 % – с результатами [11] для NbN.

Значения $\lg K_p$ для нитрида ниобия ($x = 0$), полученные нами, в пределах 1 % согласуются с данными [11].

Данные табл. 99 показывают, что устойчивость карбонитридов ниобия уменьшается с ростом температуры.

Ошибка приведенных в табл. III приложения значений энтальпии, теплоемкости, энтропии и приведенной энергии Гиббса для карбонитридов ниобия оценивается величиной 1 ... 1,5 %, а значений энергии Гиббса образования и величины $\lg K_p$ – величиной 5 ... 10 %.

Глава 9. ТЕРМОДИНАМИКА СЛОЖНЫХ КАРБОНИТРИДОВ

9.1 ОКСИКАРБОНИТРИД ТИТАНА

Карбонитрид титана является основным компонентом современных безвольфрамовых твердых сплавов. Однако при его производстве часто не удается избежать некоторого окисления карбонитрида. Поэтому важной практической задачей является изучение влияния связанного кислорода на различные, в том числе и термодинамические, свойства карбонитридов титана, близкого по составу к $TiC_{0,5}N_{0,5}$, который используется при производстве твердых сплавов.

В работе [236] рассмотрено влияние связанного кислорода на упругие модули карбонитрида титана.

В работах [237, 336] впервые проанализировано влияние связан-

Таблица 100. Химический состав оксикарбонитридов, % (по массе), и период их кристаллической решетки

Формула	Ti	C	N	O (по разности)	*a*, нм
$TiC_{0,56}N_{0,44}$	78,70	11,20	10,10		0,4286
$TiC_{0,42}N_{0,42}O_{0,16}$	78,90	8,33	9,76	2,99	0,4277
$TiC_{0,38}N_{0,40}O_{0,22}$	78,00	7,50	9,18	5,32	0,4278
$TiC_{0,31}N_{0,34}O_{0,35}$	76,97	6,02	7,71	9,30	0,4276
$TiC_{0,30}N_{0,30}O_{0,40}$	76,08	5,64	6,62	11,66	0,4276

ного кислорода на основные термодинамические свойства карбонитрида титана.

Добавки кислорода в карбонитрид титана вводили путем высокотемпературного вакуумного синтеза системы $TiC_{0,51}N_{0,48} - TiO_{1,08}$. Синтез осуществляли при температуре 1773 . . . 1823 К в вакууме 1,33 X X 10^{-2} Па и выдержке до 20 ч, необходимой для достижения образцами равновесного состояния. Полученные препараты размалывали и подвергали горячему прессованию при 2473 К в атмосфере гелия для приготовления компактных образцов с пористостью 5 . . . 12 %.

Конечный состав образцов контролировали методом рентгеновского структурного и химического анализа на содержание Ti, C, N, O. Суммарное содержание примесей Fe, Si, Mg, W, Co не превышало 0,5 % (по массе).

Химический состав синтезированных образцов и период их кристаллической решетки приведены в табл. 100.

Из таблицы видно, что при одновременном замещении углерода и азота кислородом размер элементарной кристаллической ячейки остается практически постоянным.

Образцы имели форму цилиндра диаметром 12 мм, масса их составляла 4 . . . 5 г.

Температурная зависимость энтальпии оксикарбонитридов исследована методом смешения на вакуумной калориметрической установке, подробно описанной в п. 2.1. Общая относительная ошибка измерения энтальпии не превышала 0,25 %. Работа установки проведена исследованиями энтальпии стандартного образца α-Al_2O_3.

Результаты экспериментального определения температурной зависимости энтальпии оксикарбонитридов приведены в табл. 101.

По данным табл. 101 и по значению энтальпии оксикарбонитридов при 298 К, равному нулю, методом наименьших квадратов на ЭВМ ЕС-1020 получены следующие уравнения температурной зависимости энтальпии, Дж/моль:

Таблица 101. Экспериментальные значения энтальпии оксикарбонитридов титана при различных температурах, кДж/моль

$TiC_{0,56}N_{0,44}$		$TiC_{0,42}N_{0,42}O_{0,16}$		$TiC_{0,38}N_{0,40}O_{0,22}$		$TiC_{0,31}N_{0,34}O_{0,35}$		$TiC_{0,30}N_{0,30}O_{0,40}$	
T, К	$H_T^0 - H_{298}^0$	*T*, К	$H_T^0 - H_{298}^0$	*T*, К	$H_T^0 - H_{298}^0$	*T*, К	$H_T^0 - H_{298}^0$	*T*, К	$H_T^0 - H_{298}^0$
494,8	8,418	500,6	8,380	500,2	8,415	500,4	8,560	500,5	8,695
600,95	13,300	600,3	12,807	600,1	12,850	600,4	13,080	600,3	13,295
698,65	17,870	699,8	17,350	700,1	17,400	700,3	17,695	700,2	17,890
800,15	22,900	799,8	22,095	799,9	22,195	800,2	22,655	800,1	22,930
900,5	27,940	899,7	27,110	900,2	27,195	899,9	27,705	900,1	28,030
1000,33	32,940	1000,3	32,310	1000,1	32,445	999,8	32,850	1000,2	33,140
1100,51	38,330	1100,1	37,520	1100,1	37,600	1100,0	38,030	1100,2	38,285
1198,78	43,530	1200,4	42,700	1200,5	42,825	1200,2	43,235	1200,3	43,515
1300,65	48,820	1299,3	47,845	1299,5	47,990	1299,6	48,430	1299,7	48,745
1402,00	54,200	1400,3	53,075	1400,1	53,240	1399,8	53,700	1400,2	54,015
1499,3	59,440	1500,2	58,325	1500,1	58,580	1499,7	59,060	1500,3	59,415

$TiC_{0,56}N_{0,44}$: $H^\circ_T - H^\circ_{298} = 48{,}900T + 1{,}922 \cdot 10^{-3}T^2 + 12{,}967 \cdot 10^5 T^{-1} - 19094;$ (9.1)

$TiC_{0,42}N_{0,42}O_{0,16}$: $H^\circ_T - H^\circ_{298} = 50{,}569T + 1{,}065 \cdot 10^{-3}T^2 + 17{,}947 \cdot 10^5 T^{-1} - 21187;$ (9.2)

$TiC_{0,38}N_{0,40}O_{0,22}$: $H^\circ_T - H^\circ_{298} = 49{,}544T + 1{,}564 \cdot 10^{-3}T^2 + 16{,}434 \cdot 10^5 T^{-1} - 20419;$ (9.3)

$TiC_{0,31}N_{0,34}O_{0,35}$: $H^\circ_T - H^\circ_{298} = 49{,}698T + 1{,}498 \cdot 10^{-3}T^2 + 14{,}668 \cdot 10^5 T^{-1} - 19863;$ (9.4)

$TiC_{0,30}N_{0,30}O_{0,40}$: $H^\circ_T - H^\circ_{298} = 49{,}279T + 1{,}653 \cdot 10^{-3}T^2 + 12{,}821 \cdot 10^5 T^{-1} - 19135.$ (9.5)

Уравнения (9.1) ... (9.5) описывают экспериментальные данные со средним квадратическим отклонением 154; 235; 220; 143; 128 Дж/моль соответственно.

Путем дифференцирования выражений (9.1) ... (9.5) по температуре получены уравнения температурной зависимости теплоемкости оксикарбонитридов, Дж/ (моль · К):

$TiC_{0,56}N_{0,44}$: $C_p = 48{,}900 + 3{,}844 \cdot 10^{-3}T - 12{,}967 \cdot 10^5 T^{-2};$ (9.6)

$TiC_{0,42}N_{0,42}O_{0,16}$: $C_p = 50{,}569 + 2{,}130 \cdot 10^{-3}T - 17{,}947 \cdot 10^5 T^{-2};$ (9.7)

$TiC_{0,38}N_{0,40}O_{0,22}$: $C_p = 49{,}544 + 3{,}128 \cdot 10^{-3}T - 16{,}434 \cdot 10^5 T^{-2};$ (9.8)

$TiC_{0,31}N_{0,34}O_{0,35}$: $C_p = 49{,}698 + 2{,}996 \cdot 10^{-3}T - 14{,}668 \cdot 10^5 T^{-2};$ (9.9)

$TiC_{0,30}N_{0,30}O_{0,40}$: $C_p = 49{,}279 + 3{,}306 \cdot 10^{-3}T - 12{,}821 \cdot 10^5 T^{-2}.$ (9.10)

Для расчета уравнений температурной зависимости энтропии исследованных препаратов величины x их стандартных энтропий оценены вторым сравнительным способом. При этом в качестве конечных точек системы приняты карбонитрид $TiC_{0,56}N_{0,44}$ и оксид $TiO_{1,01}$. Стандартная теплоемкость $TiC_{0,56}N_{0,44}$ рассчитана по уравнению (9.6), а энтропия при 298 К – по (7.38).

Аналогичные величины для $TiO_{1,01}$ заимствованы из [119] (табл. 4.3). В результате получено следующее соотношение между теплоемкостью и энтропией псевдобинарной системы $TiC_{0,56}N_{0,44} - TiO_{1,01}$:

$$S^\circ_{298} = 2{,}251C_p - 59{,}195. \quad (9.11)$$

Используя сглаженные по (9.25) значения теплоемкости системы $TiC_xN_yO_z$ при 298 К и (9.11), получили следующие значения S°_{298}: 21,66; 20,19; 19,82; 21,02 и 21,71 Дж/ (моль · К) для препаратов $TiC_{0,56}N_{0,44}$; $TiC_{0,42}N_{0,42}O_{0,16}$; $TiC_{0,38}N_{0,40}O_{0,22}$; $TiC_{0,31}N_{0,34}O_{0,35}$ и $TiC_{0,30}N_{0,30}O_{0,40}$ соответственно. Это позволило рассчитать уравнения температурной зависимости энтропии, Дж/ (моль · К), этих соединений:

$TiC_{0,56}N_{0,44}$: $S^\circ_T = 112{,}617 \lg T + 3{,}844 \cdot 10^{-3}T + 6{,}484 \cdot 10^5 T^{-2} - 265{,}42;$ (9.12)

$TiC_{0,42}N_{0,42}O_{0,16}$: $S^\circ_T = 116{,}440 \lg T + 2{,}130 \cdot 10^{-3}T + 8{,}974 \cdot 10^5 T^{-2} - 278{,}80;$ (9.13)

$TiC_{0,38}N_{0,40}O_{0,22}$: $S^\circ_T = 114{,}100 \lg T + 3{,}128 \cdot 10^{-3}T + 8{,}217 \cdot 10^5 T^{-2} - 288{,}67;$ (9.14)

$TiC_{0,31}N_{0,34}O_{0,35}$: $S^\circ_T = 114{,}454 \lg T + 2{,}996 \cdot 10^{-3}T + 7{,}334 \cdot 10^5 T^{-2} - 271{,}31;$ (9.15)

$TiC_{0,30}N_{0,30}O_{0,40}$: $S^\circ_T = 113{,}489 \lg T + 3{,}306 \cdot 10^{-3}T + 6{,}410 \cdot 10^5 T^{-2} - 267{,}29.$ (9.16)

На основе этих выражений и уравнений энтальпии получены следующие температурные зависимости приведенной энергии Гиббса исследованных препаратов, Дж/ (моль · К):

$TiC_{0,56}N_{0,44}$: $\Phi'_T = 112{,}617 \lg T + 1{,}922 \cdot 10^{-3}T - 6{,}484 \cdot 10^5 T^{-2} + 19094T^{-1} - 305{,}32;$ (9.17)

$TiC_{0,42}N_{0,42}O_{0,16}$: $\Phi'_T = 116{,}440 \lg T + 1{,}065 \cdot 10^{-3}T - 8{,}974 \cdot 10^5 T^{-2} + 21187T^{-1} - 329{,}37;$ (9.18)

$TiC_{0,38}N_{0,40}O_{0,22}$: $\Phi'_T = 114{,}100 \lg T + 1{,}564 \cdot 10^{-3}T - 8{,}217 \cdot 10^5 T^{-2} + 20419T^{-1} - 338{,}21;$ (9.19)

$TiC_{0,31}N_{0,34}O_{0,35}$: $\Phi'_T = 114{,}454 \lg T + 1{,}498 \cdot 10^{-3}T - 7{,}334 \cdot 10^5 T^{-2} + 19863T^{-1} - 327{,}01;$ (9.20)

$TiC_{0,30}N_{0,30}O_{0,40}$: $\Phi'_T = 113{,}489 \lg T + 1{,}653 \cdot 10^{-3}T - 6{,}410 \cdot 10^5 T^{-2} + 19135T^{-1} - 318{,}57.$ (9.21)

Приведенные уравнения температурной зависимости энтальпии, теплоемкости, энтропии и приведенной энергии Гиббса могут быть

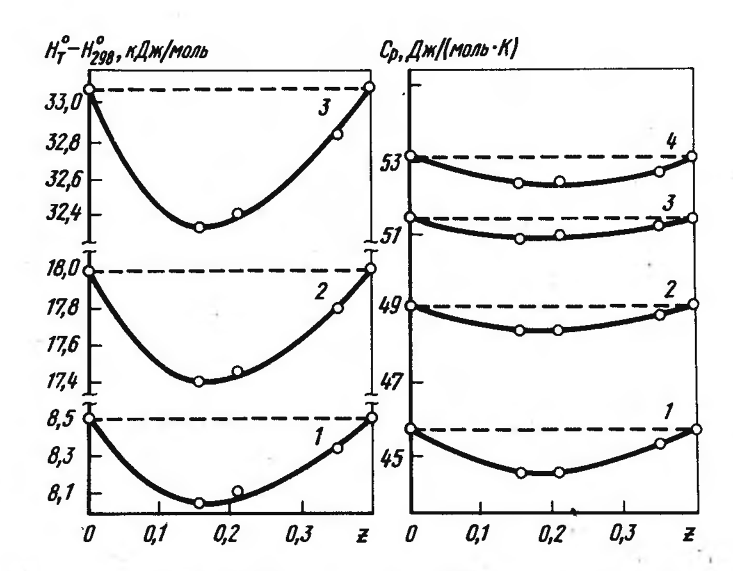


Рис. 43. Изотермы энтальпии (*а*) и теплоемкости (*б*) системы $TiC_xN_yO_z$:
1 – $T = 500$ К; *2* – 700; *3* – 1000; *4* – 1300 К

использованы для расчета соответствующих термодинамических функций в интервале температур 298 ... 1500 К. При этом ошибка определения энтальпии составляет 0,25 ... 0,5 %, а остальных термодинамических функций 0,5 ... 1 %.

На рис. 43 представлены изотермы энтальпии и теплоемкости системы $TiC_xN_yO_z$. Как видно на рисунке, они имеют экстремальный характер, обнаруживая минимум при определенном значении параметра z. Исходя из этого для аппроксимации температурно-концентрационной зависимости энтальпии препаратов системы $TiC_xN_yO_z$ предложен следующий полином:

$$H_T^o - H_{298}^o = A + Bz + CzT + Dz^2T + ET + KT^2 + LT^{-1}. \qquad (9.22)$$

В этом уравнении z – переменная в формуле $TiC_xN_yO_z$. Дифференцируя (9.22) по температуре, для теплоемкости соединений системы получаем

$$C_p = E + 2KT - LT^{-2} + Cz + Dz^2. \qquad (9.23)$$

Для определения коэффициентов уравнения (9.22) вся совокупность экспериментальных данных была обработана методом наименьших квадратов на ЭВМ ЕС-1020. При этом по методике, изложенной в п. 3.6, определены с доверительной вероятностью 0,95 доверительные границы вычисленных коэффициентов. Результаты обработки представлены ниже:

	A	B	C
A_i	–18345	37,549	–6,881
δA_i	1958	888,2	1,638

	D	E	K	L
A_i	17,346	47,846	$2,348 \cdot 10^{-3}$	$11,835 \cdot 10^5$
δA_i	3,295	2,753	$1,13 \cdot 10^{-3}$	$3,796 \cdot 10^5$

Как видно из этих данных, статистически незначимым является только коэффициент B, так как его доверительные границы больше абсолютного значения коэффициента. Поэтому от члена Bz в уравнении (9.22) в дальнейшем можно отказаться. Таким образом, уравнение температурно-концентрационной зависимости энтальпии системы $TiC_xN_yO_z$ имеет вид, Дж/моль:

$$H_T^o - H_{298}^o = 47,846T + 37,549z + 2,348 \cdot 10^{-3}T^2 + 11,835 \cdot 10^5 T^{-1} - 6,881zT + 17,346z^2T - 18345. \qquad (9.24)$$

Это уравнение описывает экспериментальные данные со средним квадратическим отклонением 108 Дж/моль. Относительное отклонение значений энтальпии, рассчитанных по уравнению (9.24), от экспериментальных не выходит в основном за пределы 0,5 %. Учитывая то обстоятельство, что при выводе уравнения (9.24), кроме ошибки определения энтальпии, накладывались еще ошибки определения состава образцов, такую точность описания следует признать удовлетворительной.

Путем дифференцирования выражения (9.24) по температуре получено уравнение температурно-концентрационной зависимости теплоемкости системы $TiC_xN_yO_z$, Дж/(моль · К):

$$C_p = 47,846 + 4,696 \cdot 10^{-3}T - 11,835 \cdot 10^5 T^{-2} - 6,881z + 17,346z^2. \qquad (9.25)$$

При $T > 400$ К значения теплоемкости, получаемые с помощью этого уравнения, в основном в пределах 0,6 % согласуются с рассчитанными по полиномам (9.6) ... (9.10) для отдельных составов (табл. 102). Только при низких температурах их различие значительно больше.

Для получения уравнения температурно-концентрационной зависимости энтропии препаратов системы $TiC_xN_yO_z$ необходимо найти зависимость стандартной энтропии от параметра z при 298 К. Для этого подставим в уравнение (9.25) значение $T = 298$ К и полученный результат – в уравнение (9.11). Тогда получим, Дж/(моль · К):

$$S_{298}^o = 21,66 - 15,489z + 39,086z^2. \qquad (9.26)$$

С использованием соотношений (9.25) и (9.26) получена температурно-концентрационная зависимость энтропии системы $TiC_xN_yO_z$, Дж/(моль · К):

Т а б л и ц а 102. Отклонение значений теплоемкости, рассчитанных по уравнению (9.25), от полученных по (9.6) . . . (9.10)

T, K	Δ, %, для составов				
	$TiC_{0,56}N_{0,44}$	$TiC_{0,42}N_{0,42}O_{0,16}$	$TiC_{0,38}N_{0,40}O_{0,22}$	$TiC_{0,31}N_{0,31}O_{0,35}$	$TiC_{0,30}N_{0,30}O_{0,40}$
298,15	+ 1,30	+ 13,7	+ 10,2	+ 4,55	+ 0,33
300	+ 1,29	+ 13,4	+ 9,96	+ 4,43	+ 0,28
400	± 0,00	+ 3,66	+ 2,79	+ 0,74	− 0,63
500	− 0,39	+ 0,76	+ 0,54	− 0,33	− 0,70
600	− 0,46	− 0,09	− 0,34	− 0,70	− 0,63
700	− 0,45	− 0,70	− 0,70	− 0,76	− 0,49
800	− 0,40	− 0,75	− 0,81	− 0,66	− 0,48
900	− 0,32	− 0,64	− 0,77	− 0,49	− 0,08
1000	− 0,17	− 0,39	− 0,69	− 0,29	+ 0,16
1100	− 0,06	− 0,10	− 0,52	− 0,06	+ 0,46
1200	+ 0,10	+ 0,23	− 0,33	+ 0,21	+ 0,61
1300	+ 0,23	+ 0,59	− 0,10	+ 0,46	+ 0,85
1400	+ 0,37	+ 1,01	+ 0,11	+ 0,73	+ 1,09
1500	+ 0,50	+ 1,40	+ 0,34	+ 1,01	+ 0,97

$$S^\circ_T = 110{,}189 \lg T + 4{,}696 \cdot 10^{-3} T + 5{,}918 \cdot 10^5 T^{-2} - 15{,}847z \lg T + 39{,}948z^2 \lg T + 23{,}720z - 59{,}753z^2 - 259{,}03. \quad (9.27)$$

Уравнение (9.27) в пределах 1,5 % описывает значения энтропии, получаемые с помощью полиномов (9.12) . . . (9.16).

Температурно-концентрационная зависимость приведенной энергии Гиббса, полученная на основании уравнений (9.24) и (9.27), имеет вид, Дж/ (моль · К):

$$\Phi'_T = 110{,}189 \lg T - 15{,}847z \lg T + 39{,}948z^2 \lg T + 18345T^{-1} - 37{,}549zT^{-1} + 2{,}348 \cdot 10^{-3} T - 5{,}918 \cdot 10^5 T^{-2} + 30{,}601z - 77{,}099z^2 - 306{,}88. \quad (9.28)$$

Исходя из брутто-формул исследованных оксикарбонитридов общую формулу составов этой системы можно представить следующим образом: $Ti(CN)_{0,5(1-z)}O_z$. Как видно из табл. 103, предложенная формула достаточно точно описывает закономерности замещения углерода и азота в карбонитриде титана кислородом.

Таким образом, с учетом того, что уравнение температурно-концентрационной зависимости энтальпии получено как функция T и z, приходим к выводу, что оно, как и аналогичные уравнения теплоемкости, энтропии и приведенной энергии Гиббса, пригодны для определения соответствующих термодинамических параметров оксикарбонитридов титана любого состава в системе $Ti(CN)_{0,5(1-z)}O_z$ при $(0 < z < 0{,}40)$ в интервале температур 298 . . . 1500 K.

Для расчета температурной зависимости термодинамических свойств реакций синтеза оксикарбонитридов из элементов необходимо найти зависимость стандартной теплоты образования карбонитридов от параметра z. При этом исходили из условия равенства средней энергии связи в псевдобинарной системе $TiC_{0,56}N_{0,44}$ — TiO. Энтальпия образования $TiC_{0,56}N_{0,44}$ определена по уравнению (7.41) и составляет −258,6

Т а б л и ц а 103. Фактические составы оксикарбонитридов титана и вычисленные по формуле $Ti(CN)_{0,5(1-z)}O_z$

z	Фактический состав	Вычисленный состав
0	$TiC_{0,56}N_{0,44}$	$TiC_{0,50}N_{0,50}$
0,16	$TiC_{0,42}N_{0,42}O_{0,16}$	$TiC_{0,42}N_{0,42}O_{0,16}$
0,22	$TiC_{0,38}N_{0,40}O_{0,22}$	$TiC_{0,39}N_{0,39}O_{0,22}$
0,35	$TiC_{0,31}N_{0,34}O_{0,35}$	$TiC_{0,32}N_{0,33}O_{0,35}$
0,40	$TiC_{0,30}N_{0,30}O_{0,40}$	$TiC_{0,30}N_{0,30}O_{0,40}$

кДж/моль, а ΔH°_{f298} (TiO) = 518,40 кДж/моль [238]. В результате для интервала $z = 0...0,4$ получено следующее уравнение зависимости стандартной энтальпии образования системы $Ti(CN)_{0,5(1-z)}O_z$, кДж/моль:

$$\Delta H^{\circ}_{f298} = -258,6 - 259,8z. \quad (9.29)$$

С использованием этого выражения и зависимостей (9.24), (9.25), (9.27) и (9.28) составлена программа для вычисления основных термодинамических функций оксикарбонитридов титана и реакций их получения. Программа состоит из двух частей. В первой части программы уравнение реакции получения оксикарбонитрида титана представлено следующим образом:

$$Ti + xC + 0,5yN_2 + 0,5zO_2 = TiC_xN_yO_z. \quad (9.30)$$

В этой части программы с шагом по температуре $T = 100$ К предусмотрено вычисление термодинамических свойств карбонитридов исследованных составов, т.е. со следующими наборами x, y и z в формуле $TiC_xN_yO_z$:

1) $x = 0,56$; $y = 0,44$; $z = 0$;
2) $x = 0,42$; $y = 0,42$; $z = 0,16$;
3) $x = 0,38$; $y = 0,40$; $z = 0,22$;
4) $x = 0,31$; $y = 0,34$; $z = 0,35$;
5) $x = 0,30$; $y = 0,30$; $z = 0,40$.

Изобарный потенциал реакции (9.30) вычисляли по формуле (3.103), а величины $\lg K_p$ – по (3.107). Значения $\Delta\Phi'_T$ при этом определяли из соотношения

$$\Delta\Phi'_T = \Phi'_T(TiC_xN_yO_z) - [\Phi'_T(Ti) + x\Phi'_T(C) + 0,5y\Phi'_T(N_2) + 0,5z\Phi'_T(O_2)]. \quad (9.31)$$

Значения $\Phi'_T(TiC_xN_yO_z)$ определяли по формуле (9.28), а $\Phi'_T(Ti)$, $\Phi'_T(C)$ взяты из работ [126] и [132] соответственно. Величины $\Phi'_T(O_2)$ и $\Phi'_T(N_2)$ приняты по [204] с соответствующим пересчетом.

Установлено, что величина изобарного потенциала образования карбонитридов по реакции (9.30) является практически линейной функцией температуры и для интервала 298...2000 К может быть представлена уравнением, Дж/моль:

$$\Delta G^{\circ}_T = A + BT. \quad (9.32)$$

В табл. 104 представлены коэффициенты уравнения (9.32), а также максимальное отклонение значений, полученных с помощью этих уравнений, от полученных нами данных.

Данные табл. 104 показывают, что устойчивость оксикарбонитридов уменьшается с ростом температуры. Термодинамические свойства оксикарбонитридов титана при различных температурах представлены в табл. III приложения.

Во второй части программы реакция синтеза оксикарбонитрида титана в соответствии с формулой $Ti(CN)_{0,5(1-z)}O_z$ представлена следующим образом:

$$Ti + 0,5(z-1)C + 0,25(1-z)N_2 + 0,5zO_2 = Ti(CN)_{0,5(1-z)}O_z. \quad (9.33)$$

Энергию Гиббса образования оксикарбонитридов и $\lg K_p$ этой реакции также вычисляли по формулам (3.103) и (3.107) соответственно. Изменение приведенной энергии Гиббса в результате реакции (9.33) определяли из соотношения

$$\Delta\Phi'_T = \Phi'_T[Ti(CN)_{0,5(1-z)}O_z] - [0,5(z-1)\Phi'_T(C) + 0,25(1-z)\Phi'_T(N_2) + 0,5z\Phi'_T(O_2)]. \quad (9.34)$$

Значения $\Phi'_T[Ti(CN)_{0,5(1-z)}O_z]$ рассчитывали по уравнению (9.28), а $\Phi'_T(C)$, $\Phi'_T(N_2)$, $\Phi'_T(O_2)$ и $\Phi'_T(Ti)$ взяты из тех же источников, что и в первой части программы. Используя формулу (9.29), в этой части программы предусмотрено составление таблиц таких термодинамических функций, как $H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298}$, C_p, S°_T, Φ'_T, ΔG°_T, $\lg K_p$, с шагом по параметру $T = 100$ К в интервале 298...2000 К и с шагом по параметру $z = 0,05$ в интервале 0...0,40 (табл. III приложения).

Установлено, что, как и в предыдущих случаях, величина энергии Гиббса образования оксикарбонитридов является практически линейной функцией температуры и может быть представлена уравнением (9.32). Коэффициенты уравнения (9.32) для карбонитридов с различным значением параметра z в формуле $Ti(CN)_{0,5(1-z)}O_z$ представлены в табл. 105.

Ошибка представленных в табл. III приложения значений энтальпии, теплоемкости, энтропии и приведенной энергии Гиббса для карбонитридов титана оценивается величиной 1...1,5%, а значений энергии Гиббса образования и величины $\lg K_p$ – величиной 5...10% из-за оценочного характера величины ΔH°_{f298} карбонитридов.

Таблица 104. Коэффициенты уравнения (9.32) температурной зависимости энергии Гиббса образования оксикарбонитридов титана исследованных составов по реакции (9.30)

Соединение	$-A$	B	Δ_{max}, %
$TiC_{0,56}N_{0,44}$	258208	53,42	0,16
$TiC_{0,42}N_{0,42}O_{0,16}$	300198	69,34	0,17
$TiC_{0,38}N_{0,40}O_{0,22}$	315803	73,43	0,15
$TiC_{0,31}N_{0,34}O_{0,35}$	349350	79,41	0,10
$TiC_{0,30}N_{0,30}O_{0,40}$	362179	79,70	0,08

Таблица 105. Коэффициенты уравнений (9.32) температурной зависимости энергии Гиббса образования оксикарбонитридов титана по реакции (9.33)

z в формуле $Ti(CN)_{0,5(1-z)}O_z$	$-A$	B	Δ_{max}, %
0,00	258208	58,80	0,13
0,05	271387	62,41	0,16
0,10	284514	65,73	0,17
0,15	297227	68,76	0,32
0,20	310610	71,51	0,16
0,25	323579	73,98	0,15
0,30	336497	76,17	0,13
0,35	349362	78,08	0,11
0,40	362174	79,68	0,07

9.2. ЦИРКОНИЙНИОБИЕВЫЕ КАРБОНИТРИДЫ

Термодинамические свойства нитрида циркония и карбида ниобия при высоких температурах приведены в пп. 5.2 и 7.2.

Сведения о термодинамических свойствах карбонитридов в квазибинарной системе ZrN – NbC в литературе отсутствовали. Первые исследования температурной зависимости энтальпии карбонитридов семи различных составов в системе ZrN – NbC в интервале 500 . . . 1500 K рассмотрены в работах [337 . . . 339]. Исследование проведено методом смешения с погрешностью, не превышающей 0,25 %, на установке, подробно описанной в п. 2.1.

Исходными материалами для синтеза образцов служили нитрид циркония $ZrN_{0,92}$ с содержанием 12,23 % N, карбид ниобия $NbC_{0,72}$ с содержанием 8,82 % $C_{связ}$ и прокаленная ацетиленовая сажа. Образцы готовили из соответствующих смесей порошков горячим прессованием в атмосфере очищенного азота при температуре 3070 K и давлении прессования $1,47 \cdot 10^7$ Па, затем их отжигали в атмосфере азота при 1870 K в течение 6 ч.

Химическим анализом определяли содержание циркония, ниобия, азота и связанного углерода. Свободный углерод не обнаружен. Результаты химического анализа представлены в табл. 106. Там же представлены результаты определения периода кристаллической решетки образцов. Рентгеновский анализ показал, что все исследованные препараты содержат одну фазу со структурой типа NaCl, период решетки которой в зависимости от состава изменяется с небольшим положительным отклонением от прямой Бегарда и хорошо совпадает с данными Битнера и Горецкого [239].

Образцы имели формулу цилиндра диаметром 12 мм. Масса их составляла 4 . . . 5 г.

Таблица 106. Результаты химического, % (по массе), и рентгенографического анализов цирконийниобиевых карбонитридов

Аналитическая формула	a, нм	Zr	Nb	$C_{связ}$	N
$ZrN_{0,92}$	0,4575	86,77	–	–	12,23
$Zr_{0,80}Nb_{0,20}C_{0,20}N_{0,76}$	0,4561	69,6	17,4	2,28	10,15
$Zr_{0,60}Nb_{0,40}C_{0,40}N_{0,50}$	0,4542	52,6	35,6	4,62	6,72
$Zr_{0,50}Nb_{0,50}C_{0,47}N_{0,46}$	0,4527	43,5	44,3	5,38	6,14
$Zr_{0,39}Nb_{0,61}C_{0,58}N_{0,38}$	0,4518	33,7	54,4	6,69	5,12
$Zr_{0,19}Nb_{0,81}C_{0,81}N_{0,19}$	0,4495	16,4	71,4	9,23	2,51
$NbC_{0,91}$	0,4463	–	86,92	10,42	–

Экспериментальные значения энтальпии исследованных составов приведены в табл. 107.

По данным табл. 107 и по значению энтальпии для каждого из препаратов, равному нулю при 298 K, методом наименьших квадратов на ЭВМ ЕС-1020 получены следующие уравнения температурной зависимости энтальпии, Дж/моль:

$$ZrN_{0,92}: H_T^\circ - H_{298}^\circ = 44{,}098T + 3{,}379 \cdot 10^{-3}T^2 + 4{,}863 \cdot 10^5 T^{-1} - 15079; \quad (9.35)$$

$$Zr_{0,80}Nb_{0,20}C_{0,20}N_{0,76}: H_T^\circ - H_{298}^\circ = 43{,}819T + 3{,}438 \cdot 10^{-3}T^2 + 6{,}434 \cdot 10^5 T^{-1} - 15528; \quad (9.36)$$

$$Zr_{0,60}Nb_{0,40}C_{0,40}N_{0,50}: H_T^\circ - H_{298}^\circ = 43{,}540T + 3{,}438 \cdot 10^{-3}T^2 + 6{,}317 \cdot 10^5 T^{-1} - 15406; \quad (9.37)$$

$$Zr_{0,50}Nb_{0,50}C_{0,47}N_{0,46}: H_T^\circ - H_{298}^\circ = 43{,}934T + 3{,}366 \cdot 10^{-3}T^2 + 7{,}483 \cdot 10^5 T^{-1} - 15908; \quad (9.38)$$

$$Zr_{0,39}Nb_{0,61}C_{0,58}N_{0,38}: H_T^\circ - H_{298}^\circ = 43{,}431T + 3{,}560 \cdot 10^{-3}T^2 + 7{,}740 \cdot 10^5 T^{-1} - 15862; \quad (9.39)$$

$$Zr_{0,19}Nb_{0,81}C_{0,81}N_{0,19}: H_T^\circ - H_{298}^\circ = 42{,}114T + 3{,}933 \cdot 10^{-3}T^2 + 7{,}204 \cdot 10^5 T^{-1} - 15322; \quad (9.40)$$

$$NbC_{0,91}: H_T^\circ - H_{298}^\circ = 43{,}421T + 3{,}364 \cdot 10^{-3}T^2 + 9{,}121 \cdot 10^5 T^{-1} - 16303. \quad (9.41)$$

Уравнения (9.35) . . . (9.41) описывают экспериментальные данные со средним квадратическим отклонением 44,27; 53,20; 38,06; 35,74; 44,71; 51,96 и 29,04 Дж/моль соответственно.

Таблица 107. Экспериментальные значения энтальпии цирконийниобиевых карбонитридов при различных температурах, кДж/моль

$ZrN_{0,92}$		$Zr_{0,80}Nb_{0,20}C_{0,20}N_{0,76}$		$Zr_{0,60}Nb_{0,40}C_{0,40}N_{0,50}$		$Zr_{0,50}Nb_{0,50}C_{0,47}N_{0,46}$	
T, К	$H^{\circ}_{T}-H^{\circ}_{298}$	T, К	$H^{\circ}_{T}-H^{\circ}_{298}$	T, К	$H^{\circ}_{T}-H^{\circ}_{298}$	T, К	$H^{\circ}_{T}-H^{\circ}_{298}$
500,1	8,773	500,0	8,513	500,1	8,482	499,8	8,417
600,0	13,364	600,1	13,034	600,0	12,982	600,0	12,902
700,1	18,094	700,2	17,695	699,9	17,616	700,2	17,523
800,2	22,968	799,8	22,505	800,2	22,402	799,9	22,323
900,0	27,929	899,9	27,464	900,1	27,292	900,1	27,219
1000,1	32,908	1000,1	32,392	999,9	32,234	1000,0	32,164
1100,2	37,952	1100,2	37,416	1100,1	37,232	1100,1	37,186
1200,1	43,088	1200,1	43,511	1200,1	42,296	1200,1	42,275
1300,1	48,306	1300,0	47,710	1300,0	47,463	1300,0	47,455
1400,0	53,611	1400,1	53,002	1400,1	52,726	1399,8	52,722
1500,1	59,004	1500,2	58,380	1500,2	58,080	1500,0	58,073

Продолжение табл. 107

$Zr_{0,39}Nb_{0,61}C_{0,58}N_{0,38}$		$Zr_{0,19}Nb_{0,81}C_{0,81}N_{0,19}$		$NbC_{0,91}$	
T, К	$H^{\circ}_{T}-H^{\circ}_{298}$	T, К	$H^{\circ}_{T}-H^{\circ}_{298}$	T, К	$H^{\circ}_{T}-H^{\circ}_{298}$
499,8	8,297	500,0	8,117	500,1	8,103
600,2	12,741	600,1	12,522	600,2	12,485
700,0	17,347	700,1	17,055	700,0	17,010
800,1	22,114	800,1	21,807	800,1	21,718
900,2	26,995	900,2	26,621	900,0	26,529
999,8	31,933	1000,2	31,461	1000,2	31,424
1100,0	36,941	1100,0	36,385	1100,2	36,388
1200,2	42,011	1200,2	41,449	1200,1	41,403
1300,1	47,185	1300,1	46,606	1300,0	46,524
1400,2	52,460	1400,0	51,850	1400,2	51,730
1500,0	57,826	1500,1	57,178	1500,1	57,024

Путем дифференцирования выражений (9.35) ... (9.41) по температуре получены уравнения температурной зависимости теплоемкости исследованных образцов, Дж/(моль·К):

$$ZrN_{0,92}: \; C_p = 44{,}098 + 6{,}758 \cdot 10^{-3}T - 4{,}863 \cdot 10^5 T^{-2}; \qquad (9.42)$$

$$Zr_{0,80}Nb_{0,20}C_{0,20}N_{0,76}: \; C_p = 43{,}819 + 6{,}876 \cdot 10^{-3}T - 6{,}434 \cdot 10^5 T^{-2}; \qquad (9.43)$$

$$Zr_{0,60}Nb_{0,40}C_{0,40}N_{0,50}: \; C_p = 43{,}540 + 6{,}876 \cdot 10^{-3}T - 6{,}317 \cdot 10^5 T^{-2}; \qquad (9.44)$$

$$Zr_{0,50}Nb_{0,50}C_{0,47}N_{0,46}: \; C_p = 43{,}984 + 6{,}732 \cdot 10^{-3}T - 7{,}483 \cdot 10^5 T^{-2}; \qquad (9.45)$$

$$Zr_{0,39}Nb_{0,61}C_{0,58}N_{0,38}: \; C_p = 43{,}431 + 7{,}120 \cdot 10^{-3}T - 7{,}740 \cdot 10^5 T^{-2}; \qquad (9.46)$$

$$Zr_{0,19}Nb_{0,81}C_{0,81}N_{0,19}: \; C_p = 42{,}114 + 7{,}866 \cdot 10^{-3}T - 7{,}204 \cdot 10^5 T^{-2}; \qquad (9.47)$$

$$NbC_{0,91}: \; C_p = 43{,}421 + 6{,}726 \cdot 10^{-3}T - 9{,}117 \cdot 10^5 T^{-2}. \qquad (9.48)$$

Для расчета уравнений температурной зависимости энтропии стандартные значения энтропии для карбонитридов исследованных составов оценены вторым сравнительным методом М.Х.Карапетьянца [17] с использованием стандартных значений теплоемкости из уравнений (9.42) и (9.48) и значений $S^o_{298}(NbC_{0,91}) = 33{,}77$ Дж/(моль·К) [9], $S^o_{298}(ZrN_{0,92}) = 37{,}07$ э.е. [208]. При этом получено следующее соотношение между стандартной энтальпией и стандартной теплоемкостью системы ZrN — NbC, Дж/(моль·К):

$$S^o_{298} = 0{,}6042 C_{p298} + 12{,}52. \qquad (9.49)$$

Расчет по этому уравнению приводит к следующим значениям стандартной энтропии исследованных веществ: 37,07; 35,86; 35,77; 35,19; 34,78; 34,48; 33,87 Дж/(моль·К) для образцов $ZrN_{0,92}$; $Zr_{0,80}Nb_{0,20}C_{0,20}N_{0,76}$; $Zr_{0,60}Nb_{0,40}C_{0,40}N_{0,50}$; $Zr_{0,50}Nb_{0,50}C_{0,47}N_{0,46}$; $Zr_{0,39}Nb_{0,61}C_{0,58}N_{0,38}$; $Zr_{0,19}Nb_{0,81}C_{0,81}N_{0,19}$ и $NbC_{0,91}$ соответственно. С использованием этих значений S^o_{298} по известному термодинамическому соотношению получены следующие уравнения температурной зависимости энтропии исследованных соединений, Дж/(моль·К):

$$ZrN_{0,92}: \; S^o_T = 101{,}442 \lg T + 6{,}758 \cdot 10^{-3}T + 2{,}432 \cdot 10^5 T^{-2} - 218{,}67; \qquad (9.50)$$

$$Zr_{0,80}Nb_{0,20}C_{0,20}N_{0,76}: \; S^o_T = 100{,}915 \lg T + 6{,}876 \cdot 10^{-3}T + 3{,}217 \cdot 10^5 T^{-2} - 219{,}50; \qquad (9.51)$$

$$Zr_{0,60}Nb_{0,40}C_{0,40}N_{0,50}: \; S^o_T = 100{,}273 \lg T + 6{,}876 \cdot 10^{-3}T + 3{,}159 \cdot 10^5 T^{-2} - 217{,}93; \qquad (9.52)$$

$$Zr_{0,50}Nb_{0,50}C_{0,47}N_{0,46}: \; S^o_T = 101{,}180 \lg T + 6{,}732 \cdot 10^{-3}T + 3{,}742 \cdot 10^5 T^{-2} - 221{,}37; \qquad (9.53)$$

$$Zr_{0,39}Nb_{0,61}C_{0,58}N_{0,38}: \; S^o_T = 100{,}022 \lg T + 7{,}120 \cdot 10^{-3}T + 3{,}870 \cdot 10^5 T^{-2} - 218{,}82; \qquad (9.54)$$

$$Zr_{0,19}Nb_{0,81}C_{0,81}N_{0,19}: \; S^o_T = 96{,}988 \lg T + 7{,}866 \cdot 10^{-3}T + 3{,}602 \cdot 10^5 T^{-2} - 212{,}60; \qquad (9.55)$$

$$NbC_{0,91}: \; S^o_T = 99{,}999T + 6{,}728 \cdot 10^{-3}T + 4{,}559 \cdot 10^5 T^{-2} - 220{,}71. \qquad (9.56)$$

На основе уравнений (9.35) ... (9.41) и (9.50) ... (9.56) получены выражения температурной зависимости приведенной энергии Гиббса, Дж/(моль·К), исследованных образцов:

$$ZrN_{0,92}: \; \Phi'_T = 101{,}442 \lg T + 3{,}379 \cdot 10^{-3}T - 2{,}432 \cdot 10^5 T^{-2} + 15079T^{-1} - 262{,}77; \qquad (9.57)$$

$$Zr_{0,80}Nb_{0,20}C_{0,20}N_{0,76}: \; \Phi'_T = 100{,}915 \lg T + 3{,}438 \cdot 10^{-3}T - 3{,}217 \cdot 10^5 T^{-2} + 15528T^{-1} - 263{,}32; \qquad (9.58)$$

$$Zr_{0,60}Nb_{0,40}C_{0,40}N_{0,50}: \; \Phi'_T = 100{,}273 \lg T + 3{,}438 \cdot 10^{-3}T - 3{,}159 \cdot 10^5 T^{-2} + 15406T^{-1} - 261{,}47; \qquad (9.59)$$

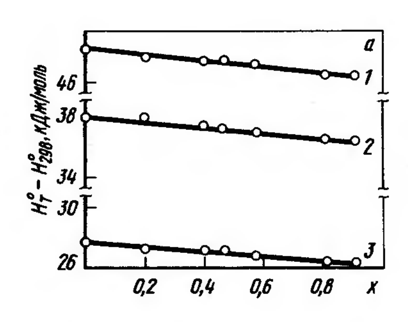
$$Zr_{0,50}Nb_{0,50}C_{0,47}N_{0,46}: \; \Phi'_T = 101{,}180 \lg T + 3{,}366 \cdot 10^{-3}T - 3{,}742 \cdot 10^5 T^{-2} + 15908T^{-1} - 265{,}30; \qquad (9.60)$$

$$Zr_{0,39}Nb_{0,61}C_{0,58}N_{0,38}: \; \Phi'_T = 100{,}022 \lg T + 3{,}560 \cdot 10^{-3}T - 3{,}870 \cdot 10^5 T^{-2} + 15862T^{-1} - 262{,}25; \qquad (9.61)$$

$$Zr_{0,19}Nb_{0,81}C_{0,81}N_{0,19}: \; \Phi'_T = 96{,}988 \lg T + 3{,}933 \cdot 10^{-3}T - 3{,}602 \cdot 10^5 T^{-2} + 15322T^{-1} - 254{,}71; \qquad (9.62)$$

$$NbC_{0,91}: \; \Phi'_T = 99{,}999 \lg T + 3{,}364 \cdot 10^{-3}T - 4{,}559 \cdot 10^5 T^{-1} + 16303T^{-1} - 264{,}13. \qquad (9.63)$$

Уравнения (9.35) ... (9.48) и (9.50) ... (9.63) могут быть использованы для расчета соответствующих термодинамических свойств ис-



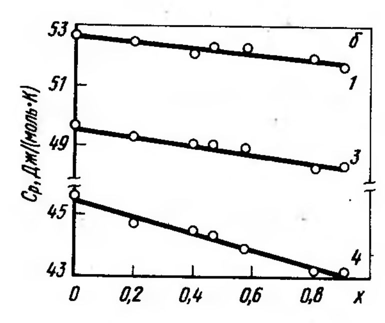


Рис. 44. Изотермы энтальпии (*а*) и таплоемкости (*б*) системы $Zr_ZNb_{1-Z}C_XN_Y$:
1 — T = 1300 K; *2* — 1100; *3* — 900; *4* — 500 K

следованных образцов в интервале 298 . . . 1500 K. Ошибка определения энтальпии при этом составляет 0,25 . . . 0,5 %, а других термодинамических функций 0,5 . . . 1 %.

Как видно на рис. 44, изотермы энтальпии и теплоемкости системы ZrN — NbC имеют линейный характер. Это свидетельствует о том, что ZrN и NbC образуют практически идеальный твердый раствор и их основные термодинамические свойства могут быть определены на основе свойств ZrN и NbC по уравнению Гиббса—Дюгема.

Такое заключение хорошо согласуется с выводами о характере взаимной растворимости компонентов этой системы, сделанными в [240, 241] при расчете относительной разности электронных плотностей исходных компонентов и при определении максимальной энергии упругой деформации твердых растворов системы ZrN — NbC. Согласно результатам [242] квазибинарная система ZrN_x — NbC_y относится к системам, в которых неограниченная взаимная растворимость соединений наблюдается при любых соотношениях из дефектностей в пределах областей гомогенности. Близкий к идеальному характер растворимости в данных твердых растворах подтверждается также и видом зависимости их удельного злектросопротивления от состава [243], позволяющим считать, что твердые растворы ZrN — NbC характеризуются статистическим распределением атомов компонентов в соответствующих подрешетках.

Представляет значительный интерес получение уравнений энтальпии, теплоемкости, энтропии и приведенной энергии Гиббса, пригодных для описания этих свойств препаратов любого состава в исследованной системе. Для этого была определена [336, 340] средняя дефектность по неметаллу исследованных образцов, которая равна 0,06 в индексе при неметалле. В соответствии с этим формулу исследованной группы веществ можно представить как $(NbC_{0,94})_x(ZrN_{0,94})_{1-x}$, где x — индекс при Nb, изменяющийся от 0 до 1. Учитывая, что энтальпия рассматриваемой системы является линейной функцией состава (рис. 44), для зависимости этой величины от температуры и параметра x предложен аппроксимирующий полином (3.33), Дж/моль:

$$H^o_T - H^o_{298} = A + Bx + CxT + DT + ET^2 + KT^{-1}, \quad (9.64)$$

где x — переменная в формуле $(NbC_{0,94})_x(ZrN_{0,94})_{1-x}$.

Коэффициенты полинома (9.64) получены совместной обработкой экспериментальных данных табл. 107 методом наименьших квадратов на ЭВМ ЕС-1020. Результаты расчета приведены ниже. Там же приведены доверительные границы коэффициентов для доверительной вероятности 0,95.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*K*
A_i	−15914	242,04	−1,633	44,441	$3,467 \cdot 10^{-3}$	$7,395 \cdot 10^5$
δA_i	907	184	0,196	1,276	$0,52 \cdot 10^{-3}$	$1,759 \cdot 10^5$

Среднее квадратическое отклонение рассчитанных по уравнению (9.64) данных от экспериментальных составляет 121 Дж/моль.

Анализируя величины доверительных границ коэффициентов полинома (9.64), видим, что все коэффициенты этого полинома являются статистически значимыми. Это свидетельствует о статистической адекватности полинома данной выборке экспериментальных данных.

Путем дифференцирования уравнения (9.64) по температуре получена температурно-концентрационная зависимость теплоемкости системы $(NbC_{0,94})_x(ZrN_{0,94})_{1-x}$, Дж/(моль · K):

$$C_p = 44,441 + 6,934 \cdot 10^{-3}T - 7,395 \cdot 10^5 T^{-2} - 1,633x. \quad (9.65)$$

В табл. 108 приведено относительное отклонение значений теплоемкости, рассчитанных по (9.65), от полученных по уравнениям (9.42) . . . (9.48). Из этой таблицы видно, что относительное отклонение не выходит в основном за пределы 1 %. Это служит дополнительным подтверждением статистической адекватности полинома (9.64).

Подставляя в уравнение (9.65) значение T = 298 K и полученный результат — в уравнение (9.49), для зависимости стандартной энтропии системы $(NbC_{0,94})_x(ZrN_{0,94})_{1-x}$ от параметра x получим выражение, Дж/(моль · K):

$$S^o_{298} = 37,07 - 3,311x. \quad (9.66)$$

Используя уравнения (9.65) и (9.66), а также известное термодинамическое соотношение для температурно-концентрационной зависимости энтропии, получим, Дж/(моль · K):

$$S^o_T = 102,345 \lg T + 6,934 \cdot 10^{-3}T + 3,698 \cdot 10^5 T^{-2} - $$
$$- 3,761x \lg T + 5,992x - 222,34. \quad (9.67)$$

Таблица 108. Относительное отклонение значений теплоемкости, рассчитанных по (9.65), от полученных по уравнениям (9.42) ... (9.48)

T, K	Δ, %, для составов			
	$ZrN_{0,92}$	$Zr_{0,80}Nb_{0,20}C_{0,20}N_{0,76}$	$Zr_{0,60}Nb_{0,40}C_{0,40}N_{0,50}$	$Zr_{0,50}Nb_{0,50}C_{0,47}N_{0,46}$
298,15	– 6,05	–1,99	– 2,44	– 0,40
300	– 5,94	– 1,94	– 2,41	– 0,40
400	– 2,67	– 0,66	– 0,94	– 0,40
500	– 1,16	– 0,13	– 0,34	– 0,41
600	– 0,53	+ 0,13	– 0,04	– 0,41
700	– 0,11	+ 0,30	+ 0,15	– 0,37
800	+ 0,16	+ 0,41	+ 0,27	– 0,32
900	+ 0,38	+ 0,47	+ 0,35	– 0,24
1000	+ 0,54	+ 0,52	+ 0,40	– 0,20
1100	+ 0,64	+ 0,55	+ 0,43	– 0,16
1200	+ 0,73	+ 0,58	+ 0,49	– 0,12
1300	+ 0,80	+ 0,59	+ 0,50	– 0,08
1400	+ 0,86	+ 0,62	+ 0,53	– 0,07
1500	+ 0,91	+ 0,63	+ 0,54	± 0,00

Продолжение табл. 108

T, K	$Zr_{0,39}Nb_{0,61}C_{0,58}N_{0,38}$	$Zr_{0,19}Nb_{0,81}C_{0,81}N_{0,19}$	$NbC_{0,91}$
298,15	+ 0,92	+ 1,43	+ 3,95
300	+ 0,92	+ 1,40	+ 3,82
400	+ 0,39	+ 1,25	+ 1,36
500	+ 0,11	+ 1,07	+ 0,42
600	± 0,00	+ 0,87	– 0,04
700	– 0,11	+ 0,67	– 0,26
800	– 0,17	+ 0,49	– 0,38
900	– 0,22	+ 0,31	– 0,43
1000	– 0,28	+ 0,10	– 0,49
1100	– 0,32	– 0,06	– 0,50
1200	– 0,37	– 0,24	– 0,47
1300	– 0,40	– 0,40	– 0,44
1400	– 0,42	– 0,59	– 0,44
1500	– 0,46	– 0,75	– 0,43

Уравнение температурно-концентрационной зависимости приведенной энергии Гиббса системы $(NbC_{0,94})_x(ZrN_{0,94})_{1-x}$ имеет вид, Дж/(моль · К):

$$\Phi'_T = 102{,}345 \lg T + 3{,}467 \cdot 10^{-3} T - 3{,}698 \cdot 10^5 T^{-2} -$$
$$- 3{,}761x \lg T + 7{,}625x + 15914T^{-1} - 242{,}04xT^{-1} - 266{,}78. \qquad (9.68)$$

Для определения концентрационной зависимости стандартной энтальпии образования карбонитридов использованы значения ΔH^o_{f298} $(NbC_{0,91}) = -129{,}411$ кДж/моль из [14] и ΔH^o_{f298} $(ZrN_{0,92}) = -357{,}983$ кДж/моль из [212], а также метод равенства средней энергии связи в родственных соединениях. В результате получено следующее уравнение зависимости стандартной энтальпии образования образцов от параметра x в формуле $(NbC_{0,94})_x(ZrN_{0,94})_{1-x}$, кДж/моль:

$$\Delta H^o_{f298} = -357{,}983 + 228{,}572x. \qquad (9.69)$$

На основе полученных выше соотношений разработана программа для ЭВМ ЕС, в которой предусмотрено составление таблиц основных термодинамических свойств цирконийниобиевых карбонитридов и реакций их получения в интервале 298 . . . 2000 К.

Программа состоит из двух частей. В первой части программы реакция получения карбонитрида представлена уравнением

$$z\text{Zr} + (1-z)\text{Nb} + x\text{C} + 0{,}5y\text{N}_2 = \text{Zr}_z\text{Nb}_{1-x}\text{C}_x\text{N}_y. \qquad (9.70)$$

Энергию Гиббса реакции (9.70) вычисляли по формуле (3.103), а $\lg K_p$ — по формуле (3.107). Изменение приведенной энергии Гиббса в результате этой реакции вычисляли по закону Гесса с использованием значений Φ'_T (C) из [132], Φ'_T (N_2) из [204], Φ'_T (Zr) и Φ'_T (Nb) из [126]. Как и в предыдущих случаях, энергия Гиббса образования карбонитридов по реакции (9.70) оказалась практически линейной функцией температуры и может быть представлена уравнением, Дж/моль:

Таблица 109. Коэффициенты уравнения (9.71) температурной зависимости энергии Гиббса образования цирконийниобиевых карбонитридов

Карбонитрид	$-A$	B	Δ_{max}, %
$ZrN_{0,92}$	357368	88,30	0,04
$Zr_{0,80}Nb_{0,20}C_{0,20}N_{0,76}$	311704	74,54	± 0,00
$Zr_{0,60}Nb_{0,40}C_{0,40}N_{0,50}$	265579	49,66	0,10
$Zr_{0,50}Nb_{0,50}C_{0,47}N_{0,46}$	249640	46,44	0,08
$Zr_{0,39}Nb_{0,61}C_{0,58}N_{0,38}$	224562	39,76	0,04
$Zr_{0,19}Nb_{0,81}C_{0,81}N_{0,19}$	172054	23,45	0,05
$NbC_{0,91}$	148618	3,78	0,24

$$\Delta G^o_T = A + BT. \qquad (9.71)$$

В первой части программы рассчитаны термодинамические свойства карбонитридов исследованных составов и реакций их получения по схеме (9.70). Результаты расчета приведены в приложении. В табл. 109 представлены коэффициенты уравнения (9.71). Там же приведено максимальное относительное отклонение рассчитанных по уравнению (9.71) величин ΔG^o_T от полученных нами табличных данных.

В приложении представлены также значения $\lg K_p$ реакции (9.70) получения карбонитридов исследованных составов из элементов.

Во второй части программы реакция получения карбонитридов из элементов представлена в соответствии с приведенной выше обобщенной формулой цирконийниобиевых карбонитридов $(NbC_{0,94})_x(ZrN_{0,94})_{1-x}$. Как видно из представленных ниже данных, эта формула хорошо описывает состав исследованных карбонитридов:

Фактический состав	Состав, определяемый по формуле $(NbC_{0,94})_x(ZrN_{0,94})_{1-x}$
$ZrN_{0,92}$	$ZrN_{0,94}$
$Zr_{0,80}Nb_{0,20}C_{0,20}N_{0,76}$	$Zr_{0,80}Nb_{0,20}C_{0,19}N_{0,75}$
$Zr_{0,60}Nb_{0,40}C_{0,40}N_{0,50}$	$Zr_{0,60}Nb_{0,40}C_{0,38}N_{0,56}$
$Zr_{0,50}Nb_{0,50}C_{0,47}N_{0,46}$	$Zr_{0,50}Nb_{0,50}C_{0,47}N_{0,47}$
$Zr_{0,39}Nb_{0,61}C_{0,58}N_{0,38}$	$Zr_{0,39}Nb_{0,61}C_{0,57}N_{0,37}$
$Zr_{0,19}Nb_{0,81}C_{0,81}N_{0,19}$	$Zr_{0,19}Nb_{0,81}C_{0,76}N_{0,18}$
$NbC_{0,91}$	$NbC_{0,94}$

В соответствии с этой формулой уравнение реакции получения карбонитридов из элементов имеет вид

$$x\text{Nb} + 0{,}94x\text{C} + (1-x)\text{Zr} + (1-x)0{,}47\text{N}_2 =$$
$$= (\text{NbC}_{0,94})_x(\text{ZrN}_{0,94})_{1-x}. \qquad (9.72)$$

С использованием соотношений (9.64), (9.65) и (9.68), (9.69) составлена с шагом по температуре 100 К в интервале 298,15 . . . 2000 К и по параметру $x = 0{,}1$ в интервале 0 . . . 1 таблица термодинамических свойств цирконийниобиевых карбонитридов: $H^o_T - H^o_{298}$, C_p, S^o_T, Φ'_T, а также ΔG^o_T и $\lg K_p$ реакции (9.72) (табл. III приложения).

Установлено, что энергия Гиббса образования карбонитридов по реакции (9.72) является линейной функцией температуры и может быть описана уравнением (9.71).

В табл. 110 приведены коэффициенты уравнения температурной зависимости энергии Гиббса образования карбонитридов по реакции (9.72). Там же приведено максимальное относительное отклонение величин ΔG^o_T, рассчитанных по (9.71), от полученных нами. Видно, что величина энергии Гиббса образования цирконийниобиевых карбонитридов уменьшается с ростом температуры.

Ошибка приведенных в табл. III приложения значений энтальпии

Таблица 110. Коэффициенты уравнения (9.71) температурной зависимости энергии Гиббса реакции (9.72)

x в формуле $(NbC_{0,94})_x(ZrN_{0,94})_{1-x}$	$-A$	B	Δ_{max}, %
0,0	357460	90,53	0,02
0,1	334535	81,96	0,02
0,2	311611	73,40	0,03
0,3	288689	64,84	0,04
0,4	265763	56,26	0,05
0,5	242838	47,70	0,06
0,6	219914	39,13	0,07
0,7	196990	30,57	0,08
0,8	174066	22,00	0,10
0,9	151141	13,43	0,13
1,0	128037	4,87	0,00

теплоемкости и энтропии для цирконийниобиевых карбонитридов оценивается величиной 1...1,5%, а значений энергии Гиббса реакций образования и $\lg K_p$ — величиной порядка 10%. Погрешность значений $H_T^o - H_{298}^o$, C_p, S_T^o и Φ_T' вследствие приближенности обобщающей формулы цирконийниобиевых карбонитридов составляет около 2%, а ΔG_T^o и $\lg K_p$ 10...15%.

Глава 10. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ХАРАКТЕР МЕЖЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КУБИЧЕСКИХ КАРБИДАХ И КАРБОНИТРИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

10.1. ТЕПЛОЕМКОСТЬ КРИСТАЛЛОВ И СУММАРНАЯ ПРОЧНОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Природа химической связи в кубических карбидах и нитридах переходных металлов, как справедливо отмечается в монографии Л.Тота [10], еще до конца не понята. Это заключение в полной мере справедливо также и для твердых растворов этих веществ — карбонитридов. Понять природу химической связи в этих, исключительно важных в практическом отношении соединениях необходимо для разработки теоретических моделей, позволяющих прогнозировать свойства соединений, а также свойства материалов на их основе. В этом отношении актуальной задачей является накопление обширного экспериментального материала по зависимости свойств этих соединений от состава.

Из всех изученных в настоящей работе свойств наиболее структурно-чувствительной является теплоемкость, которая позволяет ис-

Таблица 111. Энергия кристаллической решетки E и теплоемкость C_{p298} для галогенидов натрия и калия [63]

Галогенид	E, кДж/моль	C_{p298}, Дж/(моль·К)	Галогенид	E, кДж/моль	C_{p298}, Дж/(моль·К)
NaF	908,8	49,79	KF	806,3	48,70
NaCl	774,0	51,88	KCl	702,9	52,51
NaBr	741,0	52,30	KBr	677,4	53,64
NaI	693,3	54,31	KI	637,2	56,90

следовать структуру веществ, силы взаимодействия атомов и атомных групп в молекулах и часто используется при детальном изучении веществ в твердом и жидком состояниях [50].

Так, О.Маделунг [256] отмечает: "Тепловое движение заставляет ионы решетки колебаться вокруг своих положений равновесия. Удерживающими силами являются силы химической связи". А следовательно, чем они прочнее, тем меньше кристалл запасает энергии и меньшей будет его теплоемкость.

В монографии [257] указывается на то, что молекулы химического соединения запасают энергии меньше, чем механическая смесь кристаллов того же состава, в которой межатомные связи менее прочны. По этой причине аддитивная теплоемкость, определенная по правилу Неймана—Коппа, практически всегда больше, чем экспериментальная.

Как будет показано ниже, основными составляющими связи в изученных рядах соединений являются ионная, ковалентная и металлическая.

В связи с этим рассмотрим соотношения между суммарной энергией связи и теплоемкостью вначале для типичных ионных соединений. В табл. 111 сопоставлены энергии кристаллических решеток и теплоемкостей для типичных ионных кристаллов — галогенидов натрия и калия [63].

Если сопоставлять энергию кристаллической решетки для галогенидов одного и того же металла, то наблюдается четкая корреляция между этими величинами: чем выше энергия кристаллической решетки, тем меньше теплоемкость. Отметим, что, по нашим расчетам, коэффициент корреляции между величинами E и C_{p298} для галогенидов натрия составляет 0,99, а для галогенидов калия 0,98, т.е. эта зависимость близка к функциональной. В работе [255] эта функциональная зависимость получена в виде соотношения

$$\gamma = 3C_p/\alpha E, \qquad (10.1)$$

откуда $E = 3C_p/\gamma\alpha$, $\qquad$ (10.2)

где α — термический коэффициент объемного расширения; γ — параметр

Грюнайзена [258, 259], характеризующий изменение дебаевской температуры Θ_D с изменением объема:

$$\gamma = -(\partial \ln \Theta_D / \partial \ln V)_T; \quad (10.3)$$

$$\Theta_D = h\nu_{max}/K. \quad (10.4)$$

Здесь h и K — постоянные Планка и Больцмана соответственно; ν_{max} — предельная максимальная частота, на которой образуется спектр в теории Дебая [260].

Отметим, что кажущаяся согласно (10.2) прямая пропорциональность между величинами E и C_p обусловлена сложностью функциональной связи между C_p, γ и α. В действительности, как показывают данные табл. 10.1, связь между E и C_p обратно пропорциональна.

Рассмотрим подобные соотношения для ковалентных кристаллов. Согласно [97]

$$K\Theta_D = h\nu, \quad (10.5)$$

где ν — частота колебаний.

Последняя величина для классического вибратора определяется соотношением [97]

$$\nu = (1/2\pi)\sqrt{f/M}, \quad (10.6)$$

где f — коэффициент квазиупругой силы, определяющий жесткость вибратора; M — молекулярная масса (масса вибратора).

Подставляя (10.6) в (10.5) и решая его относительно f, получим

$$f = M\Theta_D^2 K^2 4\pi^2/h^2. \quad (10.7)$$

Обозначая $K^2 4\pi^2/h^2 = A$, находим

$$f = M\Theta_D^2 A. \quad (10.8)$$

Таким образом, коэффициент квазиупругой силы, который характеризует жесткость классического вибратора, а следовательно, суммарную прочность химической связи в ковалентном кристалле, прямо пропорционален характеристической температуре или обратно пропорционален теплоемкости ковалентного кристалла.

При анализе свойств соединений со столь сложным характером реализуемых межчастичных взаимодействий (суперпозиция ковалентной, металлической и ионной составляющей связи), как в соединениях переменного состава, прямое использование закономерностей, полученных для ионных и ковалентных кристаллов, является некорректным. Поэтому в настоящей работе используется положение не о функциональной, а о коррелятивной зависимости между теплоемкостью и суммарной энергией связи в кристалле. При этом применение этого

положения ограничивается только рамками одной и той же системы, т.е. рядом соединений с различными значениями параметра x в формуле MeC_{1-x} или MeC_xN_{1-x}.

Как было показано в п. 3.5, теплоемкость бинарных (и, по-видимому, квазибинарных) тугоплавких соединений со структурой NaCl может быть представлена уравнением (3.85). Из него следует, что существенной составляющей теплоемкости в этих соединениях является электронная теплоемкость (γT). Так как функциональная зависимость между суммарной энергией связи и теплоемкостью кристалла найдена для ионных и ковалентных соединений, где электронной теплоемкостью можно пренебречь, то корректное применение коррелятивной зависимости между теплоемкостью и суммарной энергией связи для карбидов и карбонитридов переменного состава возможно в случае, когда коэффициент электронной теплоемкости γ мало зависит от состава.

Экспериментальные данные по зависимости электронной теплоемкости от состава карбидов и карбонитридов, полученные различными авторами, представлены в табл. 112.

Как видно из данных этой таблицы, в пределах одной и той же системы коэффициент электронной теплоемкости изменяется незначительно: несколько уменьшается с увеличением дефектности подрешетки углерода для карбидов и несколько возрастает с увеличением содержания углерода в дефектном по неметаллу карбонитриде ниобия. Это обстоятельство позволяет корректно использовать положение о корреляции между теплоемкостью кристалла и суммарной энергией связи в нем для соединений различного состава в пределах одной и той же системы. По изменению теплоемкости с составом можно судить (качественно) об изменении суммарной энергии связи.

Отметим, что при рассмотрении соединений, дефектных по одному

Таблица 112. Зависимость температурного коэффициента электронной теплоемкости некоторых карбидов и карбонитридов от состава [10]

Карбид	$\gamma \cdot 10^3$, Дж/(К^2 · моль)	Карбид	$\gamma \cdot 10^3$, Дж/(К^2 · моль)
$VC_{0,88}$	3,15	$NbC_{0,75}$	2,09
$VC_{0,84}$	3,0	TaC	2,80
$VC_{0,83}$	2,8	$TaC_{0,95}$	2,87
$NbC_{0,98}$	2,64	$TaC_{0,93}$	2,68
$NbC_{0,98}$	2,83	$TaC_{0,83}$	2,11
$NbC_{0,95}$	2,59	$TaC_{0,78}$	2,05
$NbC_{0,91}$	2,52	$NbN_{0,81}C_{0,09}$	3,44
$NbC_{0,86}$	2,22	$NbN_{0,73}C_{0,17}$	4,34
$NbC_{0,83}$	2,15	$NbN_{0,61}C_{0,27}$	4,59
$NbC_{0,77}$	2,11		

из элементов, для рассуждения такого рода необходимо использовать значения теплоемкости, рассчитанные на 1 моль атомов металла. Это относится в первую очередь к карбидам в области гомогенности, однако в целях сравнения полученных данных с результатами для соответствующих карбонитридных систем были использованы такие же значения при анализе характера изменения теплоемкости с составом в карбонитридных системах.

10.2 ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОТ СОСТАВА И ХАРАКТЕР МЕЖЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КУБИЧЕСКИХ КАРБИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ IV И V ГРУПП

Рассмотрим изменение теплоемкости, рассчитанной на 1 моль атомов металла, с изменением состава для всех изученных карбидных систем.

На рис. 45 приведены изотермы (T = 1500 К) теплоемкости в карбидных системах переходных металлов IV группы. Там же представлены изотермы теплоемкости в нитридных и карбонитридных системах при той же температуре.

На рис. 46 приведены аналогичные данные для карбидов, нитридов и карбонитридов переходных металлов V группы. Температура 1500 К выбрана для того, чтобы сравнить характер изменения соответствующих свойств с изменением состава в карбидных, нитридных и карбонитридных системах. При этом использованы данные автора по карбидным и карбонитридным системам и данные Болгара А.С. с сотрудниками по нитридным системам, которые приведены в соответствующих главах настоящей работы.

Следует отметить, что во всех случаях с увеличением дефектности неметаллической подрешетки теплоемкость во всех карбидных и нитридных системах возрастает. Это свидетельствует об уменьшении суммарной энергии химической связи в карбидах и нитридах тугоплавких металлов по мере увеличения дефектности неметаллической подрешетки в пределах области гомогенности. Такое заключение, сделанное в работах [7, 68, 146], соответствует изменению всей гаммы физико-химических свойств карбидов с изменением составов в области гомогенности и выводам автором работ [10, 20, 261 . . . 267].

Анализируя всю совокупность физико-химических свойств рассматриваемых карбидов (высокие температуры плавления, высокая твердость, очень высокие значения модуля упругости первого рода и критического складывающего напряжения, относительно высокие значения злектропроводности) [158], можно заключить, что химическая связь в карбидах переходных металлов включает в себя одновременно ковалентную, ионную и металлическую составляющие. При этом, по мнению большинства авторов, наиболее важными являются межчас-

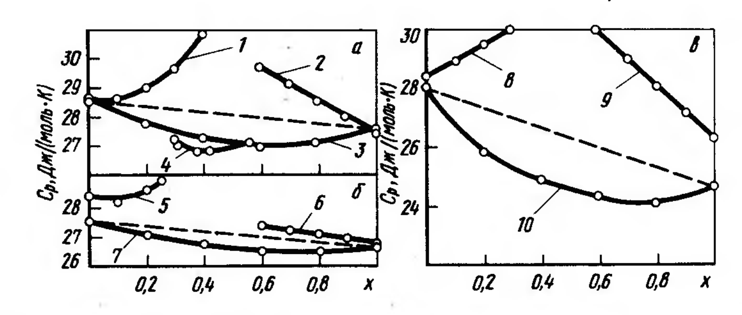


Рис. 45. Изотермы (T = 1500 К) теплоемкости, рассчитанной на 1 моль атомов металла в системах:
1 – TiN_{1-x}; *2* – TiC_x; *3* – TiC_xN_{1-x}; *4* – $TiC_xN_yO_z$; *5* – ZrN_{1-x}; *6* – ZrC_x; *7* – ZrC_xN_{1-x}; *8* – HfN_{1-x}; *9* – HfC_x; *10* – $HfC_xN_yO_z$

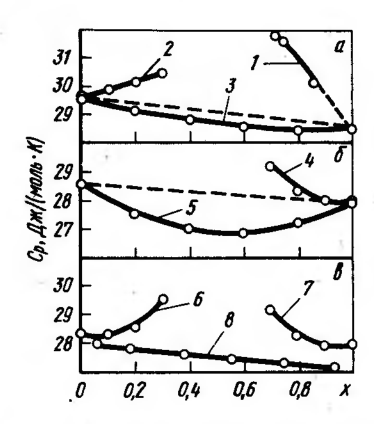


Рис. 46. Изотермы (T = 1500 К) теплоемкости, рассчитанной на 1 моль атомов металла в системах:
1 – VC_x; *2* – VN_{1-x}; *3* – VC_xN_{1-x}; *4* – NbC_x; *5* – NbC_xN_{1-x}; *6* – ZrN_{1-x}; *7* – NbC_x; *8* – $Nb_zZr_{1-z}C_xN_y$

тичные взаимодействия металл–углерод (*Me* – C) и металл–металл (*Me* – *Me*). В зависимости от характера и относительного вклада этих составляющих в различных моделях химической связи в карбидах отдается предпочтение ковалентному, ионно-ковалентному, ковалентно-металлическому или металлическому типу связи. Если такая неопределенность характерна для карбидов стехиометрического состава, то трудности с интерпретацией особенностей изменения химической связи еще более возрастают при рассмотрении фаз с некомплектной неметаллической подрешеткой, которые реализуются в карбидах в значительном интервале концентраций углерода.

Все работы, в которых рассматривается характер химического связывания в стехиометрических карбидах, можно разделить на две группы. К первой группе относятся работы, в которых отдается предпочтение *Me* — С-ковалентному взаимодействию. Одним из первых, кто высказал такую идею, был Рандл [284]. Бильц [268] впервые методом ЛКАО рассчитал зонную структуру карбидов, нитридов и оксидов титана. При этом установлено, что электроны связи смещены преимущественно от металла к неметаллу, а основной вклад в химическое связывание в карбидах вносят сильные *Me* — С-взаимодействия. В дальнейшем эта точка зрения развивалась в работах [10, 261 . . . 263, 265 . . . 267, 269 . . . 271].

В работе [269] x_α-методом рассеянных волн и x_α-методом дискретного варьирования с процедурой самосогласования рассчитана электронная структура карбидов гафния и тантала с использованием кластеров MeC_6. Показано, что химическая связь в основном обусловлена *p* — *d*-гибридизированными состояниями *Me* — С. Установлено, что 4*f* атомные орбитали металла в химической связи практически не участвуют. Отмечено, что для исследуемых карбидов на металле локализован небольшой (0,4 . . . 0,8 заряда электронов) положительный заряд. Данные по распределению электронной плотности неплохо согласуются с данными, полученными методом присоединенных плоских волн ППВ [272] и ESCA-методом [274, 275], а также с рентгеновскими спектрами карбидов [283]. Достаточно хорошо согласуются в этих работах и данные по переносу заряда в процессе химического связывания. Результаты расчетов электронного спектра, выполненных методом ГО ЛКАО для карбидов титана и гафния [271], отличаются от приведенных в цитированных выше работах, хотя выводы относительно основного вклада в энергию химической связи и направления переноса заряда совпадают с результатами этих работ.

Методом Малликена—Вольсберга—Гельмгольца (МВГ) оценена энергия химического связывания в карбидах и нитридах титана и ванадия [270]. Показано, что основной вклад в химическое связывание в карбидах обеспечивается за счет *Me* — С-взаимодействия. Так, установлено, что заселенность перекрывания на связях *Me* — *Me* на порядок ниже, чем на связях *Me* — С.

Результаты расчета находятся в неплохом соответствии с зонными расчетами по методам ППВ [276, 277, 341] и ЛКАО [279, 301, 303, 342], а также с кластерными расчетами по методу МВГ [280, 282]. Сделан вывод о том, что ближайшие *Me* — *Me*-взаимодействия не исчерпывают энергетику металлической связи, являющейся существенно делокализованной. Однако результаты расчета позволяют считать, что энергия металлической связи изменяется мало, основной причиной изменения прочности химической связи является изменение энергетики *Me* — С-взаимодействий в карбидах. Перенос заряда, как и в предыдущем случае, наблюдается от металла к углероду. Эффективные заряды

на атомах титана и ванадия составляют соответстванно +0,5 и +0,4. При переходе к соответствующим нитридам несколько возрастает зарядность атомов металла, а следовательно, увеличивается ионная составляющая связи.

Иная точка зрения, предполагающая решающий вклад в химическое связывание в карбидах за счет более сильных по сравнению с *Me* — С-взаимодействий *Me* — *Me*, развивалась авторами работ [285, 286, 288, 289].

Так, в [289] вывод о преобладающей роли *Me* — *Me*-взаимодействий сделан на основе анализа температур плавления карбидов и соответствующих металлов.

Коста и Конте [288, 289] на основе данных о расстояниях *Me* — *Me* в соответствующих металлах и карбидах с учетом уменьшения устойчивости карбидов металлов V и VI групп по сравнению с устойчивостью карбидов металлов IV группы в своей модели зонной структуры рассматривали взаимодействия только *Me* — *Me*-типа. При этом они методом сильной связи анализируют октаэдр Me_6C. Взаимодействия *Me* — С не учитываются. Потенциал неметалла оказывает возмущающее действие на *d*-состояние металла. Во всех этих моделях предполагается переход валентных электронов от атомов углерода к атомам металла. Так, согласно [288, 289] атом углерода отдает 1,5 электрона в *d*-полосу переходного металла. Последнее обстоятельство не нашло подтверждения в расчетах, выполненных более строгими методами. Кроме того, сомнительными являются выводы авторов [288, 289] о значительном вкладе в общую энергию связи в карбидах ионной составляющей. Трудно объяснимыми с позиций этой модели являются значительное повышение температур плавления карбидов по сравнению с чистыми металлами и высокие значения твердости карбидов.

Исходным положением при расчете зонной структуры карбида титана авторы [290, 291] считали положение о сильных взаимодействиях *Me* — *Me* и *Me* — С.

Авторы [290] электронный спектр рессчитали методом ЛКАО. По результатам этой работы 1,25 электрона переходят от атома углерода к атомам титана, что само по себе сомнительно. Кроме того, модель химической связи, предложенная в этой работе, плохо согласуется с результатами рентгеноспектральных исследований и с известными физико-химическими свойствами карбидов.

Для изучения электронного спектра TiC, TiN и TiO авторы [291] использовали метод ППВ. Расчеты основаны на использовании внутриатомных потенциалов, полученных по методу, изложенному в [293]. Данные [291] расходятся с данными [290] как направления электронного перехода, так и положений 2*p*-подобной и 4*s*-полос относительно уровня Ферми. Авторы [291] установили некоторую ионность связи в TiN; полученные результаты удовлетворительно описывают рентге-

новские абсорбционные и эмиссионные спектры и лучше согласуются с результатами измерений магнитных и электрофизических свойств TiC, TiN и TiO.

Используя тот же метод ППВ, но с учетом вклада каждого атома в распределение потенциала во всех точках кристалла и процедуры самосогласования, авторы [292] выполнили более корректный анализ электронного спектра карбида титана. При этом установлено, что уровень Ферми расположен по энергетической шкале ниже минимума на взаимности плотности состояний от энергии, *Me* — C-полоса *p* — *d*-связующих состояний находится ниже, а полоса *Me* — *Me*-связей — выше уровня Ферми. В этой работе, как и в предыдущей, также установлен переход электронов от титана к углероду, однако ионность связи, вызванная им, незначительна.

Таким образом, анализируя характер химического связывания в стехиометрических карбидах, можно сделать следующее заключение.

Существуют две основные точки зрения на природу химической связи в карбидах. Согласно первой из них основной вклад в химическую связь в карбидах вносят преимущественно ковалентные связи *Me* — C. *Me* — *Me*-взаимодействия относительно слабы, существенно металлизированы. Переход валентных электронов осуществляется от атомов металла к атомам углерода, но ионность связи, вызванная этим переходом, незначительна.

Согласно второй точке зрения в процессе химического связывания в карбидах принимают практически равное участие как *Me* — *Me*-, так и *Me* — C-взаимодействия, которые являются существенно ковалентными.

Нет единства мнений и относительно природы изменения химической связи по мере обеднения карбида углеродом в пределах области гомогенности. Так, все исследователи единодушны в том, что с увеличением дефектности углеродной подрешетки суммарная прочность химической связи уменьшается, как это и следует из наших данных по характеру изменения теплоемкости с составом карбида. Однако предполагается [262, 294], что по мере обеднения карбида углеродом энергия единичных *Me* — C-связей практически не изменяется, а энергия *Me* — *Me*-взаимодействий несколько увеличивается. Авторы [295] методом МВГ рассчитали электронную структуру нестехиометрических карбидов переходных металлов IV и V групп. Они показали, что с ростом дефектности подрешетки углерода прочность как *Me* — *Me*-, так и *Me* — C-взаимодействий возрастает, причем это возрастание значительно сильнее выражено для *Me* — C-связей.

В расчатах электронной структуры нестехиометрических карбидов, выполненных методом ППВ [278, 343] и методом когерентного потенциала [344, 345], показано, что с ростом концентрации структурных вакансий в карбидах уровень Ферми сдвигается в сторону более высоких энергий, а плотность состояний на нем не убывает, как это

следует из модели "жесткой полосы", а возрастает [278]. Однако это не соответствует экспериментальным значениям [346], полученным на основе изучения спектров энергетических потерь электронов.

На основе анализа кристаллографических, рентгеноструктурных, прочностных и диффузионных свойств карбидов в области гомогенности предложен следующий механизм химического связывания в них [264].

1. В карбидах, близких по составу к стехиометрическим, связи как *Me* — C, так и *Me* — *Me* имеют ковалентно-металлический характер, причем степень ковалентности у последних, а значит и их прочность существенно выше, чем у связей *Me* — C.

2. С отклонением от стехиометрии прочность единичных *Me* — C-связей, ближайших к углеродной вакансии, увеличивается (растет степень их ковалентности), а прочность соответствующих *Me* — *Me*-связей снижается (растет степень их "металличности").

3. Суммарная прочность как *Me* — C-, так и *Me* — *Me*-взаимодействий с ростом дефектности карбида снижается: первых — за счет уменьшения их числа, а вторых — за счет увеличения степени их "металличности".

Недостатком рассмотренных выше моделей химической связи в нестехиометрических карбидах, как, впрочем, и моделей, описывающих химическую связь в соответствующих стехиометрических фазах, является игнорирование индивидуальности металла, образующего карбид, или хотя бы его принадлежности к той или иной группе Периодической системы. Кроме того, наличие столь противоречивых точек зрения на характер изменения межчастичных взаимодействий в карбидах по мере увеличения их дефектности свидетельствует о необходимости привлечения новых экспериментальных данных для его обсуждения.

Так, приведенные в работах [63...65, 69] величины энергий образования термических вакансий в карбидах различного состава (табл. 113) могут свидетельствовать об изменении энергии *Me* — C-взаимодействия с изменением состава карбидов.

Из данных таблицы видно, что энергия образования термических вакансий, которые, как было отмечено в главах 4 и 5, возникают пре-

Таблица 113. Энергия образования вакансий в карбидах различного состава

Карбид	*U*, кДж/моль	Карбид	*U*, кДж/моль
$TiC_{0,71}$	203,9	$NbC_{0,91}$	118,5
$TiC_{0,64}$	248,3	$NbC_{0,86}$	135,7
$ZrC_{0,76}$	105,8	$NbC_{0,75}$	190,5
$ZrC_{0,69}$	261,3		

имущественно в подрешетке углерода, увеличивается по мере обеднения карбида углеродом. Это свидетельствует о том, что при увеличении дефектности подрешетки углерода энергия единичной связи *Me* — С увеличивается. Последнее подтверждается результатами квантовых расчетов [357], а также данными по энергии активации самодиффузии углерода в карбидах, которая согласно [296] возрастает с ростом x в формуле MeC_{1-x}, и результатами работы [297], в которой установлено, что атомы металла в MeC_{1-x} смещаются от углеродной вакансии в сторону ближайших атомов углерода, и это смещение тем больше, чем выше уровень дефектности карбида.

Согласно заключениям [130] и данным табл. 113 энергии образования вакансий близки к энтальпиям образования карбидов. Это свидетельствует, по-видимому, о том, что основной вклад в суммарную энергию связи вносят *Me* — С-взаимодействия.

Вывод об ослаблении суммарного взаимодействия *Me* — *Me* по мере увеличения дефектности карбидов [264], которое объясняется возрастающей "металличностью" связи, является дискуссионным. Так, данные по зависимости коэффициента электронной теплоемкости от дефектности подрешетки углерода (см. табл. 112) позволяют сделать противоположный вывод. Из этих данных видно, что с уменьшением содержания углерода в карбиде коэффициент электронной теплоемкости несколько уменьшается. Следовательно, металличность связи *Me* — *Me* при этом также уменьшается и, по-видимому, несколько возрастает ее ковалентность.

Суммарная энергия *Me* — *Me*-взаимодействия возрастает с увеличением дефектности неметаллической подрешетки. Об этом свидетельствуют результаты работы [214, 225, 274, 281, 347 ... 352], в которых методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что в карбидах и нитридах в области гомогенности с увеличением дефектности в подрешетках углерода или азота электронная плотность на атомах металла увеличивается по сравнению с электронной плотностью эквиатомного соединения. Увеличению энергии *Me* — *Me*-взаимодействия с ростом дефектности неметаллической подрешетки способствует также уменьшение экранирования этих связей атомами неметалла [265, 324 ... 326]. К выводу об усилении *Me* — *Me*-взаимодействия при возрастании числа структурных вакансий приходят и авторы [152], где систематизированы как результаты большого числа квантово-химических расчетов, так и результаты исследований рентгеновских эмиссионных и рентгеновских фотоэлектронных спектров.

Рассмотрим более детально характер изменения теплоемкости с изменением состава карбидов. Как видно из рис. 45 и 46, теплоемкость карбидов металлов IV группы является линейной функцией состава, а теплоемкость карбидов металлов V группы изменяется с составом нелинейно. Учитывая соображения, изложенные в п. 10.1, можно сделать

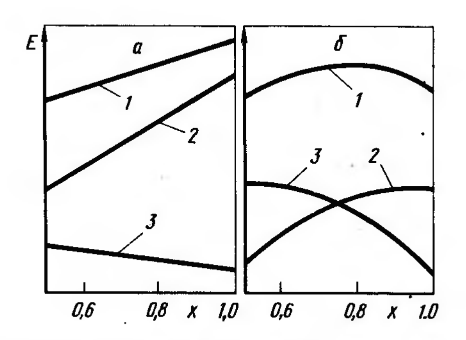


Рис. 47. Схема изменения суммарной энергии связи и суммарной энергии межчастичных взаимодействий в карбидах IV (*а*) и V (*б*) групп:
$1 - E_{\Sigma}$; $2 - E_{Me-C}$; $3 - E_{Me-Me}$

вывод, что аналогично будет изменяться с составом и суммарная энергия химической связи. Интерпретацию этому факту можно дать, рассмотрев изменение с составом суммарной энергии *Me* — *Me*- и *Me* — С-взаимодействий, а также интегральной энергии связи в карбиде как результирующей этих двух составляющих.

По нашему мнению [68, 146], связи *Me* — *Me* в карбидах металлов IV группы существенно слабее, чем в карбидах металлов V группы. Об этом свидетельствуют рентгеновские фотоэлектронные и эмиссионные спектры [213, 281], согласно которым интенсивность максимума в *L*- и *K*-эмиссионных полосах, характеризующих Ti — Ti-взаимодействие, минимальна, а авторы [283] этот максимум не обнаружили. Акт удаления атома углерода из решетки этих карбидов приводит к существенному уменьшению суммарной энергии *Me* — С-взаимодействия, освободившиеся валентные электроны участвуют в сравнительно слабых *Me* — *Me*-связях, суммарная энергия которых при этом несколько возрастает (рис. 47, *а*). Это приводит к линейному изменению суммарной энергии связи с изменением состава.

В карбидах металлов V группы вследствие наличия дополнительных валентных электронов атомов металла связи *Me* — *Me* имеют значительно более высокую суммарную энергию, которая, по-видимому, сравнима с суммарной энергией *Me* — С-связи. При этом уменьшению суммарной энергии *Me* — С-связей при уменьшении содержания углерода соответствует значительное возрастание суммарной энергии *Me* — *Me*-взаимодействий, что приводит к сложному, нелинейному изменению суммарной энергии химической связи с изменением состава карбида.

Анализируя на экстремум по параметру x уравнение (5.22) температурно-концентрационной зависимости теплоемкости системы VC_{1-x}, получаем

$$(\partial C_p/\partial x)_{T,P} = 108{,}71 - 2x \cdot 333{,}15 = 0, \quad (10.9)$$

откуда $x = 0{,}16$, что соответствует составу карбида $VC_{0,84}$. Следовательно, именно этому составу соответствует максимальное значение суммарной энергии связи в карбиде. Это хорошо соответствует как выводам авторов работы [20], так и изменению с составом таких физических свойств карбидов металлов V группы, как амплитуда тепловых колебаний, коэффициент термического расширения, микротвердость, работа выхода электрона, магнитная восприимчивость, приведенное электросопротивление [20, 261].

По данным авторов этих работ, максимальное значение суммарной энергии связи в карбидах металлов V группы приходится на состав $MeC_{0,85}$, что хорошо согласуется с приведенным выше значением параметра составом.

Таким образом, на основе литературных данных по физико-химическим свойствам карбидов, результатов квантово-химических расчетов и собственных данных по зависимости термодинамических свойств карбидов от состава нами предлагается следующая модель химической связи в карбидах переменного состава.

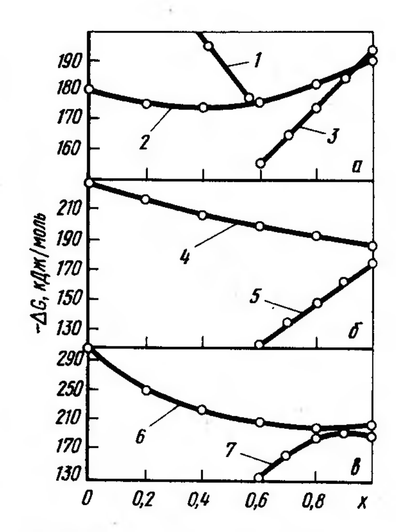
1. В карбидах, близких по составу к стехиометрическим, основной вклад в химическое связывание вносят преимущественно ковалентные взаимодействия *Me* — C. Энергия взаимодействия *Me* — *Me* играет второстепенную роль, а связи C — C практически не вносят вклада в общую энергию связи. Перенос заряда осуществляется от атомов металла к атомам углерода, но ионность связи, вызванная им, незначительна. Это подтверждают высокие значения энергии образования вакансий в карбидах, сравнимые с энтальпиями образования соответствующих карбидов [146], высокие значения модуля упругости первого рода [127 . . . 129], температур плавления и микротвердости [158], результаты квантовых расчетов [152, 267, 271, 295].

2. По мере обеднения карбидов углеродом суммарная прочность химической связи снижается за счет уменьшения количества сильных *Me* — C-взаимодействий.

Этот тезис подтверждается характером изменения с составом теплоемкости (см. рис. 45, 46), энтальпий образования карбидов [112], статических смещений атомов из положения равновесия [108], энергий атомизации карбидов [298], изобарного потенциала образования карбидов (рис. 48 и 49) и результатами квантовых расчетов [152].

3. Энергия единичных как *Me* — C-, так и *Me* — *Me*-взаимодействий возрастает с увеличением дефектности карбида.

Это подтверждается увеличением энергий образования вакансий по мере обеднения карбида углеродом (табл. 104), данными по изменению энергии активации диффузии углерода в дефектных карбидах [296] и по изменению коэффициента электронной теплоемкости с из-



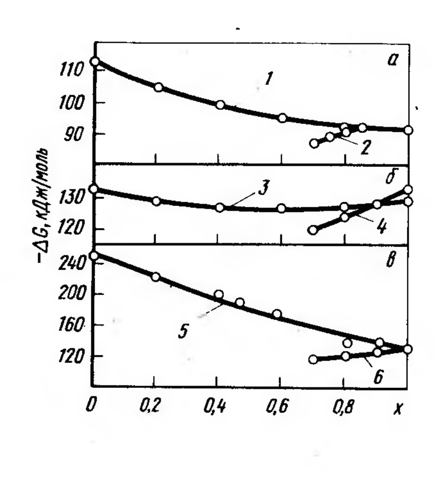


Рис. 48. Изотермы (T = 1500 K) изобарного потенциала образования карбидов и карбонитридов в системах:
1 — $TiC_xN_yO_z$; 2 — TiC_xN_{1-x}; 3 — TiC_x; 4 — ZrC_xN_{1-x}; 5 — ZrC_x; 6 — $HfC_xN_yO_z$; 7 — HfC_x

Рис. 49. Изотермы (T = 1500 K) изобарного потенциала образования карбидов в системах:
1 — VC_xN_{1-x}; 2 — VC_x; 3 — NbC_xN_{1-x}; 4 — NbC_x; 5 — $Nb_zZr_{1-z}C_xN_y$; 6 — NbC_x

менением состава карбида (табл. 113), а также результатами квантово-механических расчетов [157].

4. Суммарная энергия *Me* — C-взаимодействия в карбиде уменьшается с увеличением дефектности, так как увеличение энергии единичных связей *Me* — C не компенсирует уменьшения их количества. Суммарная прочность *Me* — *Me*-взаимодействия при этом усиливается как за счет увеличения количества этих связей, так и за счет увеличения энергии единичных *Me* — *Me*-взаимодействий, а также вследствие уменьшения экранирования этих связей атомами углеродов [181, 265, 324 . . . 326].

Последнее подтверждается как характером изменения с составом теплоемкости карбидов металлов V группы и их физико-химических свойств [20], так и результатами квантово-механических расчетов [152, 295].

5. Особенно заметен процесс усиления *Me* — *Me*-взаимодействий по мере уменьшения содержания углерода в карбидах переходных металлов V группы, где и в стехиометрических составах эти связи, по-видимому, достаточно сильны за счет избыточных валентных электронов

атомов металла. В пользу этого, помимо приведенных уже аргументов, могут свидетельствовать зависимости модуля Юнга, характеристической температуры Дебая, коэффициента Пуассона и константы Грюнайзена от состава для системы NbC_{1-x}, имеющие экстремумы [129].

Отметим, что предполагаемая модель относится только к карбидам переходных металлов IV и V групп и не может быть распространена на карбиды других металлов.

10.3. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОТ СОСТАВА И ХАРАКТЕР МЕЖЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КУБИЧЕСКИХ КАРБОНИТРИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ IV И V ГРУПП

Рассмотрим теперь более детально характер изменения теплоемкости с изменением состава для карбонитридных систем в сравнении с таковыми для соответствующих карбидных и нитридных систем в пределах области гомогенности (см. рис. 45, 46). Как видно из этих рисунков, уровень теплоемкости карбонитридов гораздо ниже, чем для того же значения параметра состава x в соответствующих карбидных и нитридных системах. Это позволяет заключить, что суммарная энергия химической связи в карбонитридах выше, чем в соответствующих карбидах и нитридах. Такой же вывод следует из анализа изменения с составом изобарного потенциала образования карбонитридов и соответствующих карбидов в области гомогенности (см. рис. 48, 49). Видно, что устойчивость карбидов в области гомогенности заметно ниже, чем соответствующих карбонитридов. Это можно объяснить замещением вакантных мест в углеродной подрешетке азотом, который образует сильные, преимущественно ковалентные связи с металлом.

Возвращаясь к изменению теплоемкости с составом карбонитрида, отметим, что для всех изученных систем, кроме системы $Nb_zZr_{1-z}C_xN_y$, она изменяется экстремально, обнаруживая минимум при определенном значении параметра состава x. Это значит, что суммарная энергия химической связи в карбонитридах выше, чем в соответствующих стехиометрических карбидах и нитридах и чем это следует из модели жесткой полосы, предопределяющей линейное изменение свойств, а следовательно, и суммарной энергии связи с изменением состава. Лишь для системы $Nb_zZr_{1-z}C_xN_y$ обнаружено линейное изменение теплоемкости и, по-видимому, суммарной энергии связи с изменением состава, удовлетворяющее требованиям модали жесткой полосы. Как было уже отмечено в п. 9.2, это, вероятно, обусловлено образованием в системе ZrN — NbC практически идеального твердого раствора и подтверждается характером изменения с составом электрических и упругих свойств соединений этой системы [241, 242].

Учитывая экстремальность изменения теплоемкости большинства исследованных карбонитридных систем с составом, найдем значения

параметра состава, которому в данной системе будет соответствовать минимальная теплоемкость, а следовательно, максимальная суммарная прочность химической связи.

Для этого воспользуемся условием $(\partial C_p/\partial x)_{T,P} = 0$ для простых карбонитридных систем и условием $(\partial C_p/\partial z)_{T,P} = 0$ для системы $TiC_xN_yO_z$. Результаты анализа на экстремум уравнений температурно-концентрационной зависимости теплоемкости карбонитридных систем представлены в табл. 114.

Из данных табл. 114 видно, что для системы TiC_xN_{1-x} максимальная энергия химического связывания соответствует параметру $x = 0{,}61$. Это хорошо коррелирует с результатами измерения микротвердости и температур плавления карбонитридов титана [300] и данными по исследованию их электросопротивления [299].

В цитируемых работах экстремальные значения свойств наблюдались при $x \approx 0{,}5$. Этот вывод качественно подтверждают результаты определения теплопроводности, коэффициента Холла [309], термо-э.д.с. [311] и устойчивости карбонитридов против окисления на воздухе [253]. Во всех этих работах экстремальные значения свойств наблюдались при $x \approx 0{,}6$ в формуле TiC_xN_{1-x}. То обстоятельство, что при исследовании упругих [306], теплофизических [305] свойств и магнитной восприимчивости [307] экстремальные значения характеристик наблюдались при значении $x \approx 0{,}4$, можно объяснить значительной дефектностью образцов TiC_xN_z по неметаллу $(x + z \approx 0{,}9)$.

Авторы [301] методом МВГ с самосогласованием по зарядам и конфигурациям рассчитали электронную структуру и рентгеновские эмиссионные спектры карбонитридов титана различного состава с использованием малых кластеров. Они показали, что примерно для состава $TiC_{0,5}N_{0,5}$ наблюдаются усиление pd-гибридизации и экстремальная заселенность основной валентно-связующей титан $3d$-орбитали,

Таблица 114. Результаты анализа на экстремум уравнений $C_p = f(x, z, T)$ карбонитридных систем

Система	Уравнение	Параметр состава[1]
TiC_xN_{1-x}	(7.31)	$x = 0{,}61$
ZrC_xN_{1-x}	(7.74)	$x = 0{,}78$
$HfC_xN_{0,93-x}O_{0,07}$	(7.110)	$x = 0{,}72$
VC_xN_{1-x}	(8.30)	$x = 0{,}86$
NbC_xN_{1-x}	(8.60)	$x = 0{,}55$
$TiC_xN_yO_z$	(9.25)	$z = 0{,}20$

[1] Этому значению параметра соответствует максимальная жесткость кристаллической решетки.

что ведет к повышению суммарной энергии химической связи. Авторы этой работы установили наличие положительного эффективного заряда на титане, что свидетельствует о некотором переходе электронов от титана на неметалл. При этом в ряду карбонитридов заряд на титане возрастает от величины 0,506 для TiC до 0,624 для TiN, что говорит о некотором увеличении ионности связи в этом ряду. Однако расчеты показали, что ионная составляющая связи в карбонитридах титана не является определяющей. Отметим, что результаты расчета рентгеновского TiL_{α}-спектра [301] хорошо совпадают с экспериментально наблюдаемыми [287, 302, 310].

В системе ZrC_xN_{1-x} минимальный уровень теплоемкости, а следовательно, максимальная суммарная прочность химической связи соответствуют, как видно из табл. 114, значению $x = 0{,}78$.

Примерно этому же значению x ($x = 0{,}6 \ldots 0{,}8$) соответствуют экстремумы таких свойств, как теплопроводность, удельное электросопротивление, коэффициент Холла, абсолютная дифференциальная термо-э.д.с. [309], а также микротвердость и коэффициент термического расширения [251].

В работе [312] на основе анализа результатов расчета зонной структуры ZrC и ZrN сделан вывод о том, что образование твердых растворов в системе ZrC — ZrN будет сопровождаться образованием структурных вакансий в подрешетке атомов неметалла.

Для системы $HfC_xN_{0,93-x}O_{0,07}$ минимальным уровнем теплоемкости характеризуется состав с $x = 0{,}72$. К сожалению, в литературе отсутствуют данные по концентрационной зависимости каких-либо свойств этой системы, с которыми можно было бы сравнить полученный результат. Отметим только, что если для всех изученных карбонитридных систем (см. рис. 45, 46) в крайних точках наблюдается хорошее совпадение значений теплоемкости, полученных при исследовании карбидов и нитридов на высокотемпературной установке (см. п. 2.2) и при исследовании карбонитридов на среднетемпературной установке (см. п. 2.1), то данные по $HfC_{0,93}O_{0,07}$ заметно ниже соответствующих данных для $HfC_{1,0}$. Это, по-видимому, можно объяснить присутствием в карбонитридных образцах гафния некоторого количества кислорода, который, как будет показано ниже, для карбонитридной системы титана в небольших количествах заметно упрочняет кристаллическую решетку, снижая уровень теплоемкости.

Из табл. 114 следует, что в системе VC_xN_{1-x} минимальный уровень теплоемкости наблюдается при $x = 0{,}86$. Это значение лишь качественно согласуется с результатами исследования концентрационной зависимости микротвердости, электросопротивления, термо-э.д.с., коэффициента Холла и коэффициента термического расширения карбонитридов ванадия [251], для которых экстремумы свойств обнаружены при $x = 0{,}56$. Из-за отсутствия других данных по исследованию концентрационной зависимости свойств карбонитрида ванадия судить о причине такого расхождения трудно. Возможно, в какой-то мере сказывается то обстоятельство, что проведенный нами анализ на экстремум выполнен строго математически, в то время как в работе [251] он проводился только визуально.

Для карбонитридной системы NbC_xN_{1-x} минимальная теплоемкость наблюдается для состава, характеризующегося значением $x = 0{,}55$ (см. табл. 114). Это практически совпадает с составом ($x = 0{,}58$), для которого обнаружены экстремумы микротвердости, электросопротивления и коэффициента термического расширения [251]. Следовательно, максимальная суммарная энергия химического связывания в этой системе наблюдается практически для эквимолярного состава.

Как видно из рис. 45, 46, изотермы теплоемкости системы $TiC_xN_yO_z$ также имеют экстремальный характер, обнаруживая минимум при определенном значении параметра z. Первоначально в работе [237] было показано, что минимум теплоемкости соответствует $z \approx 0{,}16$. Однако при более строгом математическом анализе (см. табл. 114) установлено, что теплоемкость в этой системе минимальна при $z = 0{,}20$. Следовательно, именно этому составу соответствует максимальная суммарная прочность химической связи. Другими словами, при возрастании содержания кислорода в оксикарбонитриде титана суммарная прочность химической связи вначале возрастает, а затем, проходя через максимум (при $z = 0{,}20$), уменьшается. Подтверждением сделанного вывода может быть экстремальное значение модуля упругости, которое наблюдалось примерно при том же значении параметра z [236].

Таким образом, для системы $TiC_xN_yO_z$ одновременное замещение атомов углерода и азота кислородом до 3 . . . 5 % приводит к возрастанию суммарной прочности химической связи, т.е. добавка кислорода в карбонитриде титана упрочняет кристаллическую решетку. Дальнейшее повышение содержания связанного кислорода приводит к уменьшению суммарной энергии связи в карбонитриде. Последнее заключение может оказаться весьма важным для разработки технологии промышленного получения эквимолярного карбонитрида титана, нашедшего применение при производстве безвольфрамовых твердых сплавов на его основе [2, 313, 314].

10.4. РАСЧЕТ ЗАВИСИМОСТИ НЕКОТОРЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАРБОНИТРИДОВ ОТ СОСТАВА МЕТОДОМ ГО ЛКАО

Учитывая то обстоятельство, что квантово-химические расчеты известны только для карбонитридной системы титана [301, 347], в настоящей работе методом ГО ЛКАО [267, 271] предпринята попытка рассчитать концентрационную зависимость таких термодинамических характеристик, как энергия атомизации и энергия плазмизации, которые могут характеризовать изменение суммарной энергии связи с изме-

нением состава карбонитрида. При этом, учитывая справедливую критику [269] в отношении электронного энергетического спектра, получаемого с помощью этого метода, мы не приводим его здесь, используя метод лишь для качественной оценки характера изменения указанных термодинамических свойств с изменением состава.

Изложим кратко сущность метода ГО ЛКАО [315].

При использовании этого метода (групповые орбитали — линейная комбинация атомных орбиталей) каждому электрону в группе соответствует волновая функция φ, которую можно назвать групповой орбиталью. При этом полную волновую функцию системы можно представить в виде линейной комбинации:

$$\Psi = \sum_i C_i^0 \varphi_i^0 + \sum_k C_k^\infty \varphi_k, \qquad (10.10)$$

где φ_i^0, φ_k — i-тая и k-тая групповые орбитали близко и далеко отстоящих один от другого атомов в кристалле соответственно. Величина $\varphi^2 d\tau$ равна вероятности нахождения электрона в пространстве объемом $d\tau$.

Каждой волновой функции φ соответствует определенная энергия, которую можно связать с энергией, необходимой для удаления электрона при ионизации. Полная энергия рассматриваемой группы представляет собой сумму энергий заполненных групповых орбиталей и может быть приближенно выражена уравнением

$$E \simeq \frac{1}{n} \Big(\sum_i \epsilon_i + \frac{1}{n} \sum_{i,k} \beta_{ik}\Big), \qquad (10.11)$$

где n — полное число групп близких атомов; $\epsilon_i = \langle \varphi_i^0 | \hat{H} | \varphi_i^0 \rangle$ — энергия групповых орбиталей в группе близких атомов; $\beta_{ik} = \langle \varphi_i^0 | \hat{H} | \varphi_k^0 \rangle$ — резонансный интеграл взаимодействия между групповыми орбиталями соседствующих групп близких атомов.

Электронная структура соединения устанавливается таким образом, что вначале находятся дозволенные орбитали, а затем с учетом принципа Паули на них распределяются (начиная с низшей групповой орбитали) электроны.

Подлежащий расчету состав карбонитрида достигался линейной комбинацией кластерных фрагментов структуры MeC_6, Me_6C, MeN_6, Me_6N, MeC_5N и др. (рис. 50). Так, состав карбонитрида $MeC_{0,9}N_{0,1}$ моделировался комбинацией кластеров

$$70MeC_{0,9}N_{0,1} = 10MeC_6 + 7Me_6N + 3Me_6C, \qquad (10.12)$$

а состав $MeC_{0,8}N_{0,2}$ — комбинацией кластеров

$$35MeC_{0,8}N_{0,2} = 5MeC_5N + 2Me_6N + 3Me_6C. \qquad (10.13)$$

В исходный набор атомных орбиталей входят s-, p- и d- состояния металла и s-, p-состояния атомов углерода и азота.

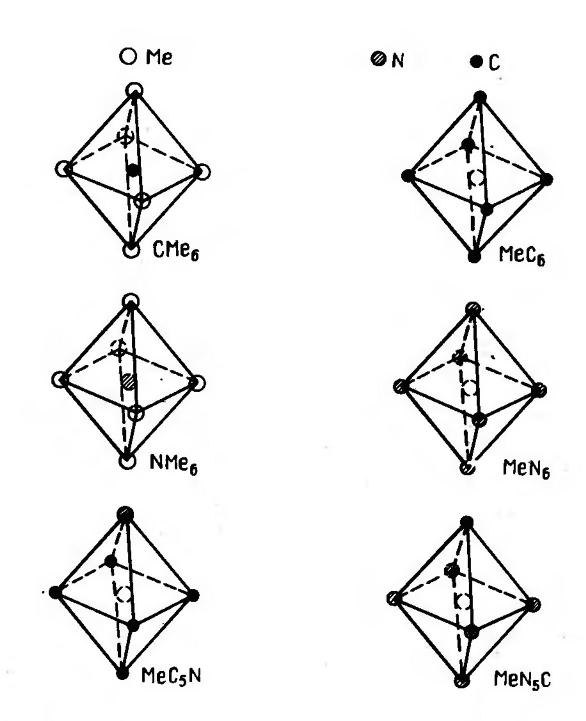


Рис. 50. Кластерные фрагменты структуры карбонитридов, использовавшиеся для вычисления термодинемических свойств методом ГО ЛКАО

В соответствии с теоретико-групповыми методами разложения по неприводимым представлениям групп симметрии рассчитываемого фрагмента [316 ... 318] общее "вековое" уравнение высокого порядка раскладывается на несколько вековых уравнений более низкого порядка. При этом для каждого кластера по элементам симметрии определяется точечная группа, к которой относится рассчитываемый фрагмент. Все орбитали входящих во фрагмент атомов разбивают на классы и действием на орбитали каждого атома фрагмента операцией симметрии определяют, во что эта орбиталь переходит. По результатам этих определений находят характер приводимых представлений [317], причем если действие операции симметрии на волновую функцию данного класса преобразует ее в самое себя (т.е. не приводит ее в волновую функцию иного вида), то характер такого преобразования равен 1; если действие операции симметрии на волновые функции данного класса преобразует n волновых функций в самих себя, то характер приводимого представления для этой операции симметрии равен n.

Далее по [318] определяли характеры неприводимых представлений фрагмента структуры.

Полученные таблицы характеров приводимых и неприводимых представлений позволяли определить состав приводимого представления (вклад отдельных атомных состояний в электронные состояния соединения). При этом использовали формулу

$$a_i^{A_i} = \frac{1}{h} \sum_R x^I x^{A_i}, \qquad (10.14)$$

где A_i — неприводимое представление; h — число операций симметрии; x^I — характер приводимого представления для данной операции симметрии; x^{A_i} — характер неприводимого представления для соответствующей операции симметрии; R — операция симметрии.

Суммирование проводится по всем операциям симметрии.

Перечисленные операции по нахождению состава неприводимого представления позволяли разложить исходный набор атомных орбиталей по неприводимым представлениям группы симметрии соответствующего фрагмента, вследствие чего, как уже отмечалось, вековое уравнение высокого порядка раскладывается на несколько уравнений более низкого порядка, что значительно сокращает объем вычислений.

В дальнейшем находили базисные функции, преобразующиеся по неприводимым представлениям группы симметрии. При этом использовали формулу

$$\varphi_\alpha^\gamma = \frac{q}{h} \sum_{Ri} x_i^\gamma \check{R}_i (\varphi_\alpha), \qquad (10.15)$$

где φ_α^γ — искомая базисная функция; q — размерность представления; h — число элементов симметрии; x_i^γ — характер γ-того неприводимого представления для данной операции симметрии; φ_α — одна из атомных волновых функций в классе α; i — индекс операции симметрии.

Поскольку непосредственный физический смысл имеют величины φ^2, а не φ, то в грубом приближении можно считать, что зарядовое распределение, соответствующее волновой функции ГО, представленной в виде ЛКАО

$$\Psi = \Sigma C_i \varphi_i, \qquad (10.16)$$

складывается из отдельных распределений $\varphi_1^2, \varphi_2^2, \ldots, \varphi_n^2$ в пропорции $C_1^2 : C_2^2 : \ldots : C_n^2$.

Для нахождения коэффициентов C_i и энергий молекулярных орбиталей рассматривалось уравнение Шредингера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \qquad (10.17)$$

где $\hat{H}$ — оператор Гамильтона, а величина E определяется уравнением

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau / \int \Psi^* \Psi d\tau. \qquad (10.18)$$

Уравнение (10.18) приводит к решению системы вековых уравнений:

$$C_1(H_{11} - S_{11}E) + C_2(H_{12} - S_{12}E) + \ldots + C_n(H_{1n} - S_{1n}E) = 0, \qquad (10.19)$$

$$C_1(H_{21} - S_{21}E) + C_2(H_{22} - S_{22}E) + \ldots + C_n(H_{2n} - S_{2n}E) = 0, \qquad (10.20)$$

$$C_1(H_{n1} - S_{n1}E) + C_2(H_{n2} + S_{n2}E) + \ldots + C_n(H_{nn} - S_{nn}E) = 0, \qquad (10{,}21)$$

где $H_{ik} = \int \varphi_i^* |\hat{H}| \varphi_k d\tau$, (10.22)

а $S_{ik} = \int \varphi_i^* \varphi_k d\tau$, (10.23)

в которых $i, k, \ldots, n$ — порядок уравнений.

В результате разложения исходного набора волновых функций на молекулярные по неприводимым представлениям группы симметрии соответствующего фрагмента структуры порядок уравнений резко снижается.

Составление матричных элементов проводилось по формуле

$$H_{11} = \int \varphi_1^* \hat{H} \varphi_1 d\tau. \qquad (10.24)$$

Для вычисления матричных элементов использована формула Малликена [319]

$$H_{ik} = \int \varphi_i^* \hat{H} \varphi_k d\tau = \frac{I_1 + I_2}{2} \sum_{\alpha = \sigma\pi} \frac{A_{ik}^\alpha \langle \varphi_i / \varphi_k \rangle}{1 + |\langle \varphi_i / \varphi_k \rangle|}; \qquad (10.25)$$

$$\int \varphi_i^* \hat{H} \varphi_i d\tau = I_i, \qquad (10.26)$$

где φ — волновая функция атомной орбитали; $\hat{H}$ — оператор энергии системы (гамильтониан); I — потенциал ионизации с орбиталей изолированных атомов; $\langle \varphi_i^* / \varphi_k \rangle$ — значение интеграла перекрывания атомных орбиталей для соответствующей связи (σ или π); i, k, α — индексы i-той и k-той орбитали и типа их перекрывания соответственно; A_{ik}^α — эмпирический коэффициент, равный 0,65 для случая σ-перекрывания s-орбиталей, равный 1,0 для других перекрываний типа σ и 1,5 — для перекрывания типа π.

Значения потенциалов ионизации атомов с включенных в расчет орбиталей для титана, ванадия и ниобия приняты по [320], а для атомов азота и углерода — по [321].

Величины интегралов перекрывания $\langle \varphi_1^* / \varphi_k \rangle$ находили по справочнику Бацанова и Звягиной [322, 323], где они протабулированы как функции двух параметров p и t (см. ниже).

Для нахождения интегралов перекрывания предварительно были определены следующие параметры:

а) межатомные расстояния r;

б) эффективные заряды z^* и эффективные квантовые числа n^* атомов (определения проведены по методике [322]);

в) $\mu = z^*/n^*$; $p = [(\mu_A + \mu_B)/2] (r/a_0)$; $t = (\mu_A - \mu_B)/(\mu_A + \mu_B)$,

где a_0 = 0,52917 нм; r — межатомное расстояние; A и B — индексы атомов.

Вклад атомных орбиталей в молекулярные определения по формуле

$$X'_\alpha = \Sigma (C_i^\alpha)^2 \eta_i \ , \qquad (10.27)$$

где i — индекс уровня ГО; η_i — заселенность данного уровня.

Искомые термодинамические параметры определения из соотношений

$$E_{пл} = \sum_i \epsilon_i \eta_i \ ; \qquad (10.28)$$

$$E_а = \sum_i \epsilon_i \eta_i - \sum_k I_k X_k, \qquad (10.29)$$

где $E_{пл}$ — энергия плазмизации (диссоциации в плазменное состояние); $E_а$ — энергия атомизации; ϵ_i — энергия i-того уровня; η_i — заселенность i-того уровня; I_k — потенциал ионизации k-той орбитали изолированного атома.

По приведенным здесь соотношениям составлена программа "Спектр–0" (ИПМ АН СССР) с транслятором "Фортран". Расчеты проводили на ЭВМ ЕС-1020.

На рис. 51 представлены результаты расчета концентрационной зависимости энтальпии атомизации и плазмизации карбонитридов титана, ванадия и ниобия, которые были оптимизированы по литературным значениям энтальпии атомизации соответствующих карбидов [7] и нитридов [8].

На рисунке видно, что во всех изученных системах как энтальпия атомизации, так и энтальпия плазмизации изменяются с составом экстремально, обнаруживая максимум при определенном значении параметра состава x. При этом более ярко выражены максимумы на кривых концентрационной зависимости энтальпии атомизации, которая является, по сути дела, прямой характеристикой суммарной прочности химической связи. Максимальное значение энергии атомизации в системе TiC_xN_{1-x} приходится на состав, для которого $x \approx 0{,}6$. Это практически совпадает с выводами относительно характера изменения суммарной прочности химической связи в карбонитридной системе титана, сделанными на основе анализа концентрационной зависимости теплоемкости (см. табл. 114).

Для системы VC_xN_{1-x} максимальное значение энтальпии атомизации наблюдается в области состава с $x = 0{,}70$, что несколько хуже согласуется с величиной $x = 0{,}86$, при которой наблюдается минимальное значение теплоемкости в этой системе.

Неплохо согласуются между собой результаты эксперимента и квантово-химических расчетов для системы NbC_xN_{1-x}. Так, на рис. 51, *в* видно, что максимум энергии химического связывания приходится на состав с $x \approx 0{,}6$, в то время как анализ концентрационной зависимости теплоемкости в этой системе (см. табл. 114) указывает на максимальную суммарную прочность химической связи при $x = 0{,}55$.

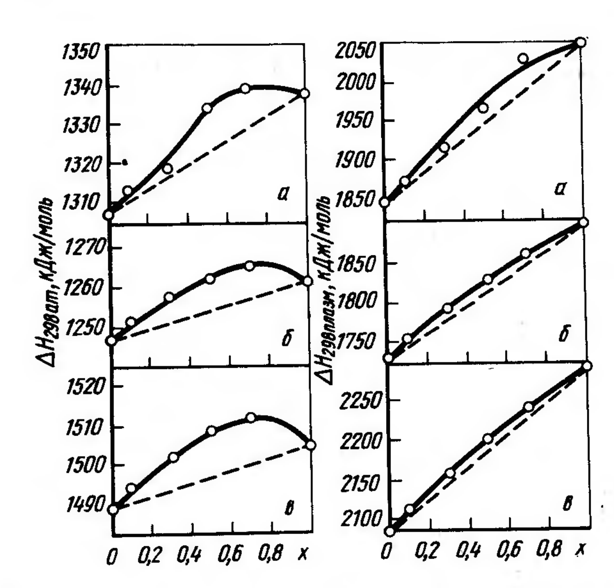


Рис. 51. Характер изменения энтальпий атомизации ($\Delta H^0_{298\,ат}$) и плазмизации ($\Delta H^0_{298\,плазм}$) карбонитридов титена (*а*), ванадия (*б*) и ниобия (*в*)

Таким образом, результаты квантово-химических расчетов, выполненных методом ГО ЛКАО, подтверждают в основном выводы о характере изменения с составом суммарной прочности химической связи в карбонитридах металлов IV и V групп, сделанные на основе анализа температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств указанных объектов.

10.5. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КАРБОНИТРИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ IV И V ГРУПП

На основе анализа термодинамических и физико-химических свойств карбонитридов, а также на основе квантово-химических расчетов, проведенных автором и другими исследователями, предлагается следующая модель химической связи в карбонитридах переходных металлов IV и V групп Периодической системы.

1. Основной вклад в суммарную энергию химической связи в карбонитридах вносят преимущественно ковалентные взаимодействия *Me* — C и *Me* — N, которые обусловливают высокие значения температур плавления, модулей упругости, микротвердости карбонитридов.

2. Связи *Me* — *Me* вносят заметно меньший вклад в общую энергию химического связывания в карбонитридах и имеют ковалентно-метал-

лический характер, чем обусловлены сравнительно высокие значения электропроводности карбонитридов и более высокий по сравнению с соответствующими карбидами уровень микропластичности.

3. Так как атомы углерода и азота по результатам кристалло-химических исследований находятся в октаэдрических порах кристаллической решетки, то при рассмотрении суммарной энергии химических связей в карбонитридах вкладами C — C- и N — N-взаимодействий можно пренебречь. Не вносит, по-видимому, существенного вклада в химическое связывание и ионная составляющая связи, хотя по результатам квантово-химических расчетов и наблюдается частичный переход электронов от атомов металла к атомам неметалла; этот вклад несколько возрастает в ряду от *Me*C к *Me*N.

4. По мере увеличения содержания азота в карбонитриде наблюдается усиление прочности как единичных связей металл—неметалл ($Me - x$), так и суммарного взаимодействия $Me - x$ в целом. Об этом свидетельствуют данные о влиянии состава на теплоемкость, температуру плавления, энтальпию атомизации, микротвердость, модули упругости и другие свойства, а также результаты квантово-химических расчетов. Как показывают последние, это возрастание происходит за счет усиления перекрывания $2p$-орбиталей атомов неметалла и d-валентной орбитали атомов металла, а также за счет увеличения ее заселенности. Такое усиление происходит до определенного значения параметра x в формуле MeC_xN_{1-x}, после чего энергия единичных связей $Me - x$ уменьшается, что приводит к некоторому снижению суммарной энергии этой связи.

5. Связи $Me - Me$ в карбонитридах металлов IV группы относительно слабы и, по-видимому, их энергия согласно [265, 324 . . . 326] должна несколько уменьшаться с увеличением содержания азота вследствие большего экранирования этих связей более электроотрицательным азотом. Это способствует сложному изменению суммарной энергии химического связывания в карбонитридах с изменением их состава.

6. В карбонитридах металлов V группы связи $Me - Me$ вносят за счет избыточных валентных электронов атомов металла существенно более весомый вклад в химическое связывание, чем в карбонитридах металлов IV группы. Их суммарная энергия изменяется с ростом содержания азота по сложному закону, так как при этом, с одной стороны, уменьшается энергия $Me - Me$-взаимодействия за счет более сильного экранирования этих связей обладающим большей электроотрицательностью азотом [324, 326], а с другой — растет энергия этой связи за счет уменьшения ее "металличности". Последняя находит подтверждение в уменьшении коэффициента электронной теплоемкости с ростом содержания азота в карбонитриде ниобия (см. табл. 112).

7. По мере увеличения порядкового номера металла в пределах V группы вклад связей $Me - Me$ в общую энергию связи в карбонитридах, по-видимому, возрастает. Это приводит к более глубокому минимуму на кривой зависимости теплоемкости от состава для системы NbC_xN_{1-x} по сравнению с таковым для системы VC_xN_{1-x}; этим объясняется и то, что карбид и нитрид тантала не обладают неограниченной взаимной растворимостью [4] и образуют карбонитриды только в области, богатой углеродом.

* * *

Во введении к настоящей работе была показана актуальность и важность задач непрерывной по составу термодинамической аттестации тугоплавких карбидов и карбонитридов переходных металлов IV и V групп Периодической системы в широком интервале температур.

При решении этих задач усовершенствована методика исследования температурной зависимости энтальпии в вакууме, что привело к созданию прибора, позволившего уменьшать ошибку измерения энтальпии в вакууме до 0,25 % в интервале 400 . . . 1500 К. Исследована температурная зависимость энтальпии более 50 карбидных и карбонитридных фаз переходных металлов IV и V групп Периодической системы.

Впервые в уравнения температурной зависимости энтальпии и теплоемкости введен параметр состава. В результате предложены вид и методика расчета уравнений температурно-концентрационной зависимости энтальпии и теплоемкости для высоко- и среднетемпературного интервалов с линейной и нелинейной зависимостью свойств от состава для каждого из интервалов температур.

На основе анализа экспериментального материала показана высокая надежность второго сравнительного метода Карапетьянца расчета физико-химических величин для определения абсолютных энтропий соединений переменного состава на нижней границе температурного интервала одной и той же системы с использованием значений их теплоемкостей и энтропии в крайних точках системы. Это позволило впервые получить уравнения температурно-концентрационной зависимости абсолютных энтропий и приведенной энергии Гиббса для всех изученных карбидных и карбонитридных систем, которые, как и уравнения температурно-концентрационной зависимости энтальпии и теплоемкости, позволяет определять соответствующие функции для соединений любого состава в пределах данной системы.

Разработан комплекс программ на языке "Фортран" для обработки экспериментальных данных и их статистической аттестации, а также для расчета температурной зависимости термодинамических свойств соединений переменного состава и основных реакций их получения с использованием машин ЕС.

Все это позволило предложить структурно-логическую схему (общую методику) проведения исследований высокотемпературных термодинамических свойств соединений переменного состава, которая предусматривает извлечение максимума информации из сравнительно

ограниченного экспериментального материала, непрерывную по составу термодинамическую аттестацию соединений переменного состава в изученном интервале температур.

Для бинарных соединений со структурой типа NaCl, не испытывающих фазовых превращений, с использованием квантовой теории теплоемкости и динамической теории кристаллических решеток разработана методика расчета уравнений теплоемкости на основе результатов низкотемпературных исследований этой величины, которые пригодны для расчета этого параметра в широком интервале температур. Методика использована для расчета основных термодинамических функций стехиометрических карбидов и нитридов в интервале 0 . . . 3000 K и позволяет выявить ошибочные данные.

На основе разработанных методик проведена непрерывная по составу термодинамическая аттестация ($H^\circ_T - H^\circ_{298}$, C_p, S°_T, Φ'_T, ΔG°_T) тугоплавких карбидов в системах TiC_{1-x}, ZrC_{1-x}, HfC_{1-x}, VC_{1-x}, NbC_{1-x} и TaC_{1-x} в интервале 1200 . . . 2500 K. Проведена также непрерывная по составу термодинамическая аттестация ($H^\circ_T - H^\circ_{298}$, C_p, S°_T, Φ'_T, ΔG°_T, $\lg K_p$) карбонитридов в системах TiC_xN_{1-x}, ZrC_xN_{1-x}, $HfC_xN_{0,93-x}O_{0,07}$, VC_xN_{1-x}, NbC_xN_{1-x}, $TiC_xN_yO_z$ и $Nb_zZr_{1-z}C_xN_y$ в интервале 298 . . . 2000 K.

Установлены закономерности изменения с составом основных термодинамических свойств карбидов и карбонитридов переходных металлов IV и V групп. Показано, что в карбидах металлов IV группы теплоемкость изменяется с составом линейно, в карбидах металлов V группы — нелинейно, а в карбонитридных системах она изменяется экстремально, проходя через минимум при определенном составе карбонитрида.

Установлена корреляция между теплоемкостью и суммарной прочностью химической связи в соединениях переменного состава одного ряда и на ее основе сделаны выводы о характере изменения с составом суммарной энергии основных межчастичных взаимодействий в исследованных соединениях.

Для карбидов титана, циркония и ниобия в области высоких температур обнаружено аномальное изменение энтальпии с температурой, которое объяснено образованием термических вакансий. Рассчитаны энергии образования вакансий и их концентрации.

На основе анализа собственных данных по изменению теплоемкости и теплот образования вакансий с составом карбидов, литературных данных по физико-химическим свойствам карбидов в области гомогенности, а также результатов квантово-химических расчетов, усовершенствована модель химической связи в тугоплавких карбидах переходных металлов IV и V групп. Она основана на качественном учете изменения энергетики как единичных, так и суммарных *Me* — C- и *Me* — *Me*-взаимодействий в карбидах с изменением их состава.

В результате анализа уравнений температурно-концентрационной

зависимости теплоемкости на экстремум в каждой карбонитридной системе определены составы карбонитридов, которым соответствует максимальная энергия химического связывания, а следовательно, максимальная устойчивость кристаллической решетки. Полученные при этом результаты хорошо соответствуют известным литературным данным по различным физико-химическим свойствам карбонитридов. Установлено, например, что небольшие добавки кислорода в эквимолярный карбонитрид титана упрочняют его кристаллическую решетку, что может оказать влияние на технологию его получения в промышленных целях.

Методом ГО ЛКАО выполнен расчет зависимости энтальпий атомизации и плазмизации карбонитридов титана, ванадия и ниобия от состава. Его результаты подтвердили в основном выводы о характере зависимости суммарной прочности химической связи от состава карбонитридов, которые были сделаны на основе анализа концентрационной зависимости теплоемкости этих систем.

Детальное рассмотрение особенностей зависимости термодинамических свойств карбонитридов от состава, а также результатов собственных и литературных квантово-химических расчетов позволило предложить феноменологическую модель химической связи в карбонитридах переходных металлов IV и V групп, которая основана на учете характера изменения с составом основных типов межчастичных взаимодействий в карбонитридах: *Me* — C, *Me* — N и *Me* — *Me*. Предложенная модель хорошо описывает весь комплекс физико-химических и механических свойств карбонитридов.

Полагаем, что результаты настоящей работы найдут дальнейшее применение для расчета устойчивости изученных веществ в различных средах и условиях эксплуатации, для выяснения условий образования карбидов и карбонитридов при производстве легированных сталей, для различных технологических расчетов, для дальнейшей разработки и проверки новых, более совершенных моделей химической связи в изученных системах.

Приложение. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБИДОВ И КАРБОНИТРИДОВ

Ниже приведены таблицы термодинамических свойств карбидов (табл. II) и карбонитридов (табл. III) в широких температурных интервалах. Термодинамические свойства карбидов протабулированы в интервале 1200 . . . 2500 К с шагом по температуре 100 К и по параметру состава x в формуле MeC_{1-x}, равному 0,05 с учетом протяженности области гомогенности соответствующего карбида. Лишь для карбидов титана, циркония и ниобия, для которых обнаружен эффект образования вакансий, температурный интервал табулирования составил 1200 . . . 2200 К. О точности приведенных в табл. II значений $H^\circ_T - H^\circ_{298}$, C_p, S°_T, Φ'_T и ΔG°_T имеются сведения в тексте книги.

Термодинамические свойства карбонитридов протабулированы в интервале 298,15 . . . 2000 К с шагом по температуре 100 К и по параметру x в формуле MeC_xN_{1-x}, равным 0,1. В табл. III приведены температурные зависимости таких величин, как $H^\circ_T - H^\circ_{298}$, C_p, S°_T, Φ'_T, ΔG°_T, $\lg K_p$.

Вследствие приближенности общих формул, описывающих состав в системах $Ti(CN)_{0,5(1-z)}O_z$ и $(NbC_{0,94})_x(ZrN_{0,94})_{1-x}$, для этих систем вначале приведен расчет соответствующих термодинамических свойств для исследованных составов.

Отметим, что энтальпия при 298,15 К для всех карбонитридных систем в пределах среднего квадратического отклонения равна нулю. Тем не менее среднее квадратическое отклонение для каждой системы имеет конечную величину, вследствие чего для отдельных составов это неравенство нулю величины $H^\circ_T - H^\circ_{298,15}$ влияет на результаты расчета. Поэтому для большинства составов величины $H^\circ_T - H^\circ_{298}$ и Φ'_T при $T = 298{,}15$ и $T = 300$ К в соответствующих таблицах опущены. Сведения об ошибках представленных в этих таблицах функций приведены в соответствующих главах настоящей работы.

Проанализируем влияние неучета конфигурационной части энтропии ΔS_M на величину энергии Гиббса образования карбонитридов, для которых ΔS_M имеет наибольшие значения. Воспользуемся формулой

$$\Delta S_M = -R\,(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2)\,, \qquad \text{(I)}$$

где N_1 и N_2 — мольные доли компонентов (углерода и азота).

Изменение энергии Гиббса образования вследствие наличия энтропии смешения рассчитаем по формуле

$$\delta\Delta G^\circ_T = \Delta S_M T. \qquad \text{(II)}$$

В табл. I приведены значения термической части ΔG°_T из соответствующих таблиц приложения для карбонитридов $TiC_{0,1}N_{0,9}$ с минимальным ($\Delta S_M = 2{,}66$ Дж/моль) и $TiC_{0,5}N_{0,5}$ с максимальным ($\Delta S_M =$

$= 5{,}74$ Дж/моль) значениями энтропии смешения, а также величины $\delta\Delta G^\circ_T$ для тех же температур и составов, и их относительные значения (%) по сравнению со значениями термической части ΔG°_T.

Из этой таблицы видно, что неточность в значениях энергии Гиббса образования карбонитридов вследствие неучета конфигурационной части энтропии ниже, чем нижний предел ошибки (5 . . . 10 %), которой оцениваются значения изобарного потенциала образования карбонитридов.

Таким образом, в пределах ошибок, которыми характеризуются значения энергии Гиббса образования соединений, значениями конфигурационной части энтропии можно пренебречь. Однако при точных расчетах (особенно для карбонитридных систем) конфигурационную часть энтропии и изобарного потенциала образования следует учесть, используя формулы (I) и (II).

Таблица I. Анализ влияния неучета конфигурационной части энтропии на величину энергии Гиббса образования карбонитридов титана

T, К	$TiC_{1,0}N_{0,9}$			$TiC_{0,5}N_{0,5}$		
	$-\delta\Delta G^\circ_T$, кДж/моль	$-\Delta G^\circ_T$, кДж/моль	$\delta\Delta G^\circ_T$, %	$-\delta\Delta G^\circ_T$, кДж/моль	$-\Delta G^\circ_T$, кДж/моль	$\delta\Delta G^\circ_T$, %
298	0,793	284,613	0,28	1,710	248,224	0,69
1000	2,660	222,446	1,19	5,740	206,518	2,78
1500	3,990	177,969	2,24	8,610	175,410	4,91

Таблица II. Термодинамические свойства карбидов в области гомогенности

T, К	$H^\circ_T - H^\circ_{298}$, Дж/моль	C_p, Дж/(моль·К)	S°_T, Дж/(моль·К)	Φ'_T, Дж/(моль·К)	$-\Delta G^\circ$, кДж/моль
1	2	3	4	5	6
			Карбиды титана		
			$TiC_{1,0}$		
1200	42,093	51,79	90,18	55,10	197,823
1300	47,327	52,89	94,37	57,96	196,532
1400	52,671	53,98	98,33	60,71	195,238
1500	58,123	55,07	102,09	63,34	193,936
1600	63,685	56,16	105,68	65,88	192,629
1700	69,355	57,25	109,12	68,32	191,283
1800	75,135	58,35	112,42	70,68	189,928
1900	81,025	59,44	115,60	72,96	188,549
2000	87,023	60,53	118,68	75,17	186,740
2100	93,131	61,62	121,66	77,31	184,505
2200	99,347	62,71	124,55	79,40	182,241
2300	105,673	63,81	127,37	81,42	179,938

1	2	3	4	5	6
2400	112,109	64,90	130,10	83,39	177,598
2500	118,653	65,99	132,78	85,32	175,224
			$TiC_{0,95}$		
1200	41,310	50,86	89,55	55,13	192,757
1300	46,451	51,95	93,67	57,93	191,548
1400	51,710	53,04	97,56	60,63	190,335
1500	57,060	54,14	101,25	63,21	189,118
1600	62,528	55,23	104,78	65,70	187,888
1700	68,105	56,32	108,16	68,10	186,640
1800	73,792	57,41	111,41	70,42	185,374
1900	79,588	58,50	114,55	72,66	184,087
2000	85,493	59,60	117,58	74,83	182,371
2100	91,507	60,69	120,51	76,94	180,231
2200	97,630	61,78	123,36	78,98	178,063
2300	103,863	62,87	126,13	80,97	175,858
2400	110,205	63,96	128,83	82,91	173,617
2500	116,656	65,06	131,46	84,80	171,343
			$TiC_{0,90}$		
1200	40,527	49,93	88,92	55,15	187,692
1300	45,574	51,02	92,96	57,91	186,563
1400	50,730	52,11	96,78	60,55	185,433
1500	55,996	53,20	100,42	63,09	184,300
1600	61,371	54,29	103,89	65,53	183,156
1700	66,855	55,39	107,21	67,88	181,996
1800	72,448	56,48	110,41	70,16	180,821
1900	78,151	57,57	113,49	72,36	179,625
2000	83,963	58,66	116,47	74,49	178,002
2100	89,883	59,75	119,36	76,56	175,957
2200	95,914	60,85	122,17	78,57	173,885
2300	102,053	61,94	124,90	80,52	171,778
2400	108,301	63,03	127,55	82,43	169,636
2500	114,659	64,12	130,15	84,29	167,463
			$TiC_{0,85}$		
1200	39,743	48,99	88,30	55,18	182,626
1300	44,697	50,09	92,26	57,88	181,578
1400	49,760	51,18	96,01	60,47	180,531
1500	54,933	52,27	99,58	62,96	179,482
1600	60,214	53,36	102,99	65,36	178,424
1700	65,605	54,45	106,26	67,67	177,353
1800	71,105	55,55	109,40	69,90	176,267
1900	76,714	56,64	112,43	72,06	175,163
2000	82,432	57,73	115,37	74,15	173,633
2100	88,260	58,82	118,21	76,18	171,683
2200	94,197	59,91	120,97	78,16	169,708
2300	100,243	61,01	123,66	80,08	167,698
2400	106,398	62,10	126,28	81,95	165,655
2500	112,662	63,19	128,84	83,77	163,583

1	2	3	4	5	6
			$TiC_{0,80}$		
1200	38,960	48,06	87,67	55,20	177,561
1300	43,821	49,15	91,56	57,85	176,594
1400	48,790	50,24	95,24	60,39	175,629
1500	53,869	51,34	98,74	62,83	174,665
1600	59,058	52,43	102,09	65,18	173,694
1700	64,355	53,52	105,30	67,45	172,710
1800	69,761	54,61	108,40	69,64	171,714
1900	75,277	55,70	111,38	71,76	170,702
2000	80,902	56,80	114,26	73,81	169,265
2100	86,636	57,89	117,06	75,80	167,409
2200	92,480	58,98	119,78	77,74	165,531
			$TiC_{0,75}$		
1200	38,177	47,13	87,04	55,23	172,496
1300	42,944	48,22	90,86	57,82	171,609
1400	47,820	49,31	94,47	60,31	170,727
1500	52,806	50,40	97,91	62,70	169,847
1600	57,901	51,49	101,20	65,01	168,962
1700	63,105	52,59	104,35	67,23	168,067
1800	68,418	53,68	107,39	69,38	167,161
1900	73,840	54,77	110,32	71,46	166,240
2000	79,372	55,86	113,16	73,47	164,896
2100	85,013	56,95	115,91	75,43	163,136
2200	90,763	58,05	118,58	77,33	161,353
			$TiC_{0,70}$		
1200	37,393	46,19	86,41	55,25	167,430
1300	42,067	47,28	90,15	57,79	166,624
1400	46,850	48,38	93,70	60,23	165,825
1500	51,743	49,47	97,07	62,58	165,029
1600	56,744	50,56	100,30	64,84	164,230
1700	61,855	51,65	103,40	67,01	163,424
1800	67,075	52,74	106,38	69,12	162,607
1900	72,404	53,84	109,26	71,16	161,778
2000	77,842	54,93	112,05	73,13	160,527
2100	83,389	56,02	114,76	75,05	158,861
2200	89,046	57,11	117,39	76,92	157,175
			$TiC_{0,65}$		
1200	36,610	45,26	85,78	55,28	162,365
1300	41,190	46,35	89,45	57,77	161,640
1400	45,880	47,44	92,93	60,15	160,923
1500	50,679	48,54	96,24	62,45	160,212
1600	55,587	49,63	99,40	64,66	159,499
1700	60,605	50,72	102,45	66,80	158,780
1800	65,731	51,81	105,38	68,86	158,054
1900	70,967	52,90	108,21	70,86	157,316
2000	76,312	54,00	110,95	72,79	156,158

1	2	3	4	5	6
2100	81,766	55,09	113,61	74,67	154,587
2200	87,329	56,18	116,20	76,50	152,997
		$TiC_{0,60}$			
1200	35,827	44,33	85,16	55,30	157,300
1300	40,314	45,42	88,75	57,74	156,656
1400	44,910	46,51	92,15	60,08	156,021
1500	49,616	47,60	95,40	62,32	155,394
1600	54,431	48,68	98,51	64,49	154,766
1700	59,354	49,79	101,49	66,58	154,138
1800	64,388	50,88	104,37	68,60	153,501
1900	69,530	51,97	107,15	70,56	152,855
2000	74,782	53,06	109,84	72,45	151,790
2100	80,142	54,15	112,46	74,30	150,314
2200	85,612	55,25	115,00	76,09	148,820
		Карбиды циркония			
		$ZrC_{1,0}$			
1200	43,499	48,75	89,51	53,26	183,812
1300	48,435	49,97	93,32	56,07	181,151
1400	53,493	51,20	96,94	58,73	178,923
1500	58,674	52,42	100,40	61,28	176,434
1600	63,977	53,64	103,71	63,72	173,919
1700	69,402	54,86	106,89	66,07	171,378
1800	74,950	56,09	109,96	68,32	168,822
1900	80,620	57,31	112,93	70,50	166,243
2000	86,412	58,53	115,82	72,61	163,651
2100	92,326	59,76	118,62	74,65	161,043
2200	98,363	60,98	121,34	76,63	158,119
2300	104,522	62,20	124,01	78,56	154,678
2400	110,803	63,42	126,61	80,44	151,344
2500	117,207	64,65	129,15	82,27	147,979
		$ZrC_{0,95}$			
1200	42,665	47,53	88,54	52,99	176,832
1300	47,479	48,75	92,26	55,74	174,218
1400	52,415	49,97	95,79	58,35	172,038
1500	57,473	51,19	99,16	60,84	169,596
1600	62,654	52,42	102,39	63,23	167,128
1700	67,956	53,64	105,50	65,53	164,635
1800	73,382	54,86	108,51	67,74	162,126
1900	78,929	56,09	111,41	69,87	159,595
2000	84,599	57,31	114,23	71,93	157,052
2100	90,391	58,53	116,98	73,93	154,492
2200	96,305	59,75	119,65	75,87	151,617

1	2	3	4	5	6
			$ZrC_{0,90}$		
1200	41,831	46,30	87,57	52,71	169,851
1300	46,523	47,52	91,19	55,41	167,285
1400	51,336	48,75	94,63	57,97	165,152
1500	56,272	49,97	97,92	60,41	162,758
1600	61,330	51,19	101,08	62,75	160,338
1700	66,511	52,42	104,12	64,99	157,892
1800	71,813	53,64	107,05	67,15	155,431
1900	77,238	54,86	109,89	69,24	152,949
2000	82,786	56,08	112,65	71,26	150,453
2100	88,455	57,31	115,33	73,21	147,942
2200	94,247	58,53	117,95	75,11	145,115
			$ZrC_{0,85}$		
1200	40,998	45,08	86,60	52,44	162,871
1300	45,567	46,30	90,13	55,08	160,353
1400	50,258	47,52	93,48	57,58	158,267
1500	55,071	48,75	96,69	59,97	155,920
1600	60,007	49,97	99,76	62,26	153,547
1700	65,065	51,19	102,73	64,45	151,150
1800	70,245	52,41	105,59	66,57	148,736
1900	75,548	53,64	108,37	68,61	146,302
2000	80,972	54,86	111,07	70,58	143,854
2100	86,520	56,08	113,69	72,49	141,391
2200	92,189	57,31	116,25	74,35	138,613
			$ZrC_{0,80}$		
1200	40,164	43,56	85,64	52,17	155,891
1300	44,610	45,08	89,06	54,75	153,420
1400	49,179	46,30	92,33	57,20	151,382
1500	53,870	47,52	95,45	59,53	149,082
1600	58,683	48,74	98,45	61,77	146,757
1700	63,619	49,97	101,34	63,92	144,407
1800	68,677	51,19	104,14	65,98	142,041
1900	73,857	52,41	106,85	67,98	139,654
2000	79,159	53,64	109,48	69,90	137,255
2100	84,584	54,86	112,05	71,77	134,841
2200	90,131	56,08	114,55	73,58	132,111
			$ZrC_{0,75}$		
1200	39,330	42,63	84,67	51,89	148,910
1300	43,654	43,85	88,00	54,42	146,487
1400	48,101	45,07	91,17	56,81	144,497
1500	52,669	46,30	94,21	59,10	142,244
1600	57,360	47,52	97,13	61,28	139,966
1700	62,173	48,74	99,95	63,38	137,664

1	2	3	4	5	6
1800	67,109	49,97	102,68	65,40	135,346
1900	72,166	51,19	105,33	67,34	133,007
2000	77,346	52,41	107,90	69,23	130,656
2100	82,648	53,63	110,41	71,05	128,290
2200	88,073	54,86	112,85	72,82	125,609
		$ZrC_{0,70}$			
1200	38,497	41,40	83,70	51,62	141,930
1300	42,698	42,63	86,93	54,09	139,554
1400	47,022	43,85	90,02	56,43	137,611
1500	51,468	45,07	92,97	58,66	135,406
1600	56,037	46,30	95,82	60,80	133,176
1700	60,727	47,52	98,56	62,84	130,922
1800	65,540	48,74	101,22	64,81	128,651
1900	70,476	49,96	103,80	66,71	126,360
2000	75,533	51,19	106,32	68,55	124,057
2100	80,713	52,41	108,77	70,33	121,740
2200	86,015	53,63	111,16	72,06	119,107
		$ZrC_{0,65}$			
1200	37,663	40,18	82,73	51,34	134,949
1300	41,742	41,40	85,87	53,76	132,622
1400	45,944	42,63	88,86	56,05	130,726
1500	50,267	43,85	91,74	58,22	128,569
1600	54,713	45,07	94,50	60,31	126,385
1700	59,282	46,29	97,18	62,31	124,179
1800	63,972	47,52	99,77	64,23	121,956
1900	68,785	48,74	102,28	66,08	119,713
2000	73,720	49,96	104,73	67,87	117,458
2100	78,777	51,18	107,12	69,61	115,189
2200	83,957	52,41	109,46	71,30	112,605
		$ZrC_{0,60}$			
1200	36,830	38,96	81,76	51,07	127,969
1300	40,786	40,18	84,80	53,43	125,689
1400	44,865	41,40	87,71	55,66	123,841
1500	49,066	42,62	90,50	57,79	121,731
1600	53,390	43,85	93,19	59,82	119,595
1700	57,836	45,07	95,79	61,77	117,436
1800	62,404	46,29	98,31	63,64	115,261
1900	67,094	47,51	100,76	65,45	113,066
2000	71,907	48,74	103,15	67,20	110,859
2100	76,842	49,96	105,48	68,89	108,638
2200	81,899	51,18	107,76	70,53	106,103
		Карбиды гафния			
		$HfC_{1,0}$			
1200	43,731	49,93	103,17	66,73	197,186
1300	48,769	50,84	107,21	69,69	196,338

1	2	3	4	5	6
1400	53,899	51,76	111,01	72,51	195,443
1500	59,120	52,67	114,61	75,20	194,501
1600	64,433	53,58	118,04	77,77	193,516
1700	69,837	54,50	121,32	80,24	192,487
1800	75,333	55,41	124,46	82,61	191,417
1900	80,920	56,33	127,48	84,89	190,308
2000	86,598	57,24	130,39	87,09	189,162
2100	92,368	58,16	133,21	89,22	187,767
2200	98,229	59,07	135,93	91,28	186,327
2300	104,182	59,98	138,58	93,28	184,885
2400	110,226	60,90	141,15	95,23	183,447
2500	116,361	61,81	143,66	97,11	181,999
			$HfC_{0,95}$		
1200	42,241	49,34	102,49	67,28	200,560
1300	47,221	50,26	106,47	70,15	199,789
1400	52,293	51,17	110,23	72,88	198,974
1500	57,455	52,08	113,79	75,49	198,118
1600	62,709	53,00	117,18	77,99	197,222
1700	68,055	53,91	120,42	80,39	196,285
1800	73,492	54,83	123,53	82,70	195,312
1900	79,020	55,74	126,52	84,93	194,304
2000	84,640	56,66	129,40	87,08	193,262
2100	90,351	57,57	132,19	89,17	191,974
2200	96,154	58,48	134,89	91,18	190,645
2300	102,048	59,40	137,51	93,14	189,316
2400	108,034	60,31	140,06	95,04	187,994
2500	114,110	61,23	142,54	96,90	186,666
			$HfC_{0,90}$		
1200	40,752	48,76	101,80	67,84	200,621
1300	45,674	49,67	105,74	70,60	199,926
1400	50,686	50,58	109,45	73,25	199,191
1500	55,790	51,50	112,97	75,78	198,420
1600	60,986	52,41	116,33	78,21	197,613
1700	66,273	53,33	119,53	80,55	196,770
1800	71,651	54,24	122,61	82,80	195,894
1900	77,121	55,16	125,56	84,97	194,986
2000	82,682	56,07	128,42	87,08	194,048
2100	88,335	56,98	131,18	89,11	192,868
2200	94,079	57,90	133,85	91,08	191,649
2300	99,915	58,81	136,44	93,00	190,434
2400	105,841	59,73	138,96	94,86	189,228
2500	111,860	60,64	141,42	96,68	188,019
			$HfC_{0,85}$		
1200	39,263	48,17	101,11	68,39	197,368
1300	44,126	49,08	105,00	71,06	196,748

1	2	3	4	5	6
1400	49,080	50,00	108,67	73,62	196,095
1500	54,125	50,91	112,15	76,07	195,408
1600	59,262	51,83	115,47	78,43	194,691
1700	64,491	52,74	118,64	80,70	193,941
1800	69,811	53,66	121,68	82,90	193,161
1900	75,222	54,57	124,61	85,02	192,354
2000	80,724	55,48	127,43	87,07	191,520
2100	86,319	56,40	130,16	89,06	190,447
2200	92,004	57,31	132,80	90,98	189,339
2300	97,781	58,23	135,37	92,86	188,238
2400	103,649	59,14	137,87	94,68	187,148
2500	109,609	60,05	140,30	96,46	186,059
			$HfC_{0,80}$		
1200	37,774	47,58	100,42	68,94	190,800
1300	42,578	48,50	104,27	71,51	190,256
1400	47,474	49,41	107,90	73,99	189,684
1500	52,461	50,33	111,34	76,36	189,082
1600	57,539	51,24	114,61	78,65	188,454
1700	62,709	52,16	117,75	80,86	187,797
1800	67,970	53,07	120,76	82,99	187,114
1900	73,323	53,98	123,65	85,06	186,408
2000	78,767	54,90	126,44	87,06	185,678
2100	84,302	55,81	129,14	89,00	184,712
2200	89,929	56,73	131,76	90,88	183,714
2300	95,647	57,64	134,30	92,72	182,727
2400	101,457	58,55	136,78	94,50	181,754
2500	107,358	59,47	139,19	96,24	180,784
			$HfC_{0,75}$		
1200	36,285	47,00	99,73	69,50	180,918
1300	41,030	47,91	103,53	71,97	180,451
1400	45,867	48,83	107,12	74,35	179,958
1500	50,796	49,74	110,52	76,65	179,442
1600	55,815	50,66	113,76	78,87	178,902
1700	60,927	51,57	116,86	81,02	178,339
1800	66,129	52,48	119,83	83,09	177,753
1900	71,423	53,40	122,69	85,10	177,148
2000	76,809	54,31	125,46	87,05	176,522
2100	82,286	55,23	128,13	88,94	175,663
2200	87,854	56,14	130,72	90,78	174,776
2300	93,514	57,05	133,23	92,58	173,902
2400	99,265	57,97	135,68	94,32	173,046
2500	105,108	58,88	138,07	96,02	172,195
			$HfC_{0,70}$		
1200	34,796	46,41	99,05	70,05	167,721
1300	39,483	47,33	102,80	72,43	167,330

1	2	3	4	5	6
1400	44,261	48,24	106,34	74,72	166,919
1500	49,131	49,16	109,70	76,94	166,487
1600	54,092	50,07	112,90	79,09	166,037
1700	59,145	50,98	115,96	81,17	165,567
1800	64,289	51,90	118,90	83,19	165,078
1900	69,524	52,81	121,74	85,14	164,573
2000	74,851	53,73	124,47	87,04	164,051
2100	80,269	54,64	127,11	88,89	163,300
2200	85,779	55,55	129,67	90,68	162,523
2300	91,380	56,47	132,16	92,43	161,763
2400	97,073	57,38	134,59	94,14	161,023
2500	102,857	58,30	136,95	95,81	160,291
			$HfC_{0,65}$		
1200	33,307	45,83	98,36	70,60	151,211
1300	37,935	46,74	102,06	72,88	150,896
1400	42,655	47,66	105,56	75,09	150,565
1500	47,466	48,57	108,88	77,24	150,218
1600	52,368	49,48	112,04	79,31	149,857
1700	57,363	50,40	115,07	81,33	149,480
1800	62,448	51,31	117,98	83,29	149,088
1900	67,625	52,23	120,78	85,19	148,684
2000	72,893	53,14	123,48	87,03	148,266
2100	78,253	54,05	126,10	88,83	147,623
2200	83,704	54,97	128,63	90,58	146,956
2300	89,247	55,88	131,10	92,29	146,309
2400	94,881	56,80	133,49	93,96	145,686
2500	100,606	57,71	135,83	95,59	145,074
			$HfC_{0,60}$		
1200	31,817	45,24	97,67	71,16	131,386
1300	36,387	46,16	101,33	73,34	131,147
1400	41,048	47,07	104,78	75,46	130,897
1500	45,801	47,98	108,06	77,53	130,635
1600	50,645	48,90	111,19	79,53	130,363
1700	55,581	49,81	114,18	81,49	130,079
1800	60,607	50,73	117,05	83,38	129,785
1900	65,726	51,64	119,82	85,23	129,481
2000	70,935	52,55	122,49	87,03	129,167
2100	76,237	53,47	125,08	88,78	128,630
2200	81,629	54,38	127,59	90,48	128,074
2300	87,113	55,30	130,03	92,15	127,542
2400	92,689	56,21	132,40	93,78	127,035
2500	98,356	57,13	134,71	95,37	126,542
			Карбиды ванадия		
			$VC_{0,90}$		
1200	41,688	51,91	86,53	51,79	97,306
1300	46,935	53,05	90,73	54,62	96,718

1	2	3	4	5	6
1400	52,297	54,19	94,70	57,34	96,127
1500	57,773	55,33	98,48	59,96	95,531
1600	63,363	56,47	102,09	62,48	94,929
1700	69,068	57,61	105,54	64,92	94,318
1800	74,886	58,75	108,87	67,27	93,703
1900	80,818	59,89	112,08	69,54	93,078
2000	86,864	61,03	115,18	71,75	92,446
2100	93,025	62,17	118,18	73,89	91,802
2200	99,299	63,31	121,10	75,97	91,149
2300	105,688	64,46	123,94	77,99	89,650
2400	112,190	65,60	126,71	79,96	87,932
2500	118,807	66,74	129,41	81,89	86,197
			$VC_{0,85}$		
1200	43,391	53,18	87,75	51,59	94,672
1300	48,766	54,32	92,06	54,54	94,360
1400	54,255	55,46	96,12	57,37	94,062
1500	59,858	56,60	99,99	60,08	93,958
1600	65,575	57,74	103,68	62,69	93,505
1700	71,406	58,88	107,21	65,21	93,237
1800	77,352	60,02	110,61	67,64	92,982
1900	83,411	61,16	113,89	69,99	92,728
2000	89,584	62,30	117,06	72,26	92,483
2100	95,872	63,45	120,12	74,47	92,237
2200	102,273	64,59	123,10	76,61	91,994
2300	108,789	65,73	126,00	78,70	90,917
2400	115,419	66,87	128,82	80,73	89,633
2500	122,162	68,01	131,57	82,71	88,341
			$VC_{0,80}$		
1200	43,095	52,79	87,37	51,46	92,906
1300	48,430	53,93	91,64	54,39	91,901
1400	53,880	55,07	95,68	57,20	91,718
1500	59,444	56,21	99,52	59,89	91,553
1600	65,121	57,35	103,18	62,48	91,404
1700	70,913	58,49	106,70	64,98	91,267
1800	76,819	59,63	110,07	67,39	91,146
1900	82,839	60,77	113,33	69,73	91,032
2000	88,973	61,91	116,47	71,99	90,931
2100	95,221	63,05	119,52	74,18	90,833
2200	101,583	64,19	122,48	76,31	90,743
2300	108,059	65,33	125,36	78,38	89,823
2400	114,649	66,47	128,17	80,39	88,698
2500	121,354	67,61	130,90	82,36	87,571
			$VC_{0,75}$		
1200	40,800	50,72	85,38	51,38	89,609
1300	45,930	51,87	89,49	54,16	89,343
1400	51,173	53,01	93,37	56,82	89,093

1	2	3	4	5	6
1500	56,531	54,15	97,07	59,38	88,855
1600	62,003	55,29	100,60	61,85	88,627
1700	67,588	56,43	103,99	64,23	88,407
1800	73,288	57,57	107,25	66,53	88,196
1900	79,102	58,71	110,39	68,76	87,989
2000	85,030	59,85	113,43	70,92	87,789
2100	91,072	60,99	116,38	73,01	87,591
2200	97,228	62,13	119,24	75,05	87,394
2300	103,498	63,27	122,03	77,03	86,364
2400	109,882	64,41	124,75	78,96	85,128
2500	116.380	65,55	127,40	80,85	83,884
			$VC_{0,70}$		
1200	36,507	47,00	81,78	51,36	87,179
1300	41,264	48,14	85,59	53,85	86,686
1400	46,134	49,28	89,20	56,25	86,188
1500	51,119	50,42	92,64	58,56	85,678
1600	56,219	51,56	95,93	60,79	85,175
1700	61,432	52,70	99,09	62,96	84,655
1800	66,759	53,84	102,14	65,05	84,133
1900	72,200	54,98	105,08	67,08	83,600
2000	77,755	56,12	107,93	69,05	83,060
2100	83,425	57,26	110,69	70,97	82,509
2200	89,208	58,40	113,38	72,84	81,949
2300	95,106	59,55	116,01	74,66	80,545
2400	101,117	60,69	118,56	76,43	78,922
2500	107,243	61,83	121,07	78,17	77,293
			Карбиды ниобия		
			$NbC_{0,90}$		
1200	37,996	52,53	98,50	66,84	129,300
1300	43,264	52,84	102,70	69,42	129,254
1400	48,564	53,15	106,61	71,93	129,223
1500	53,894	53,46	110,28	74,35	129,207
1600	59,256	53,77	113,73	76,69	129,197
1700	64,648	54,08	116,98	78,96	129,185
1800	70,071	54,39	120,07	81,14	129,177
1900	75,526	54,70	123,01	83,26	129,164
2000	81,011	55,01	125,81	85,31	129,146
2100	86,528	55,32	128,50	87,29	129,118
2200	92,075	55,63	131,07	89,22	129,081
			$NbC_{0,85}$		
1200	36,718	51,35	97,24	66,64	127,033
1300	41,868	51,66	101,33	69,13	126,993
1400	47,049	51,97	105,15	71,55	126,967
1500	52,261	52,28	108,73	73,89	126,955
1600	57,504	52,59	112,09	76,15	126,949

1	2	3	4	5	6
1700	62,778	52,90	115,27	78,34	126,940
1800	68,084	53,21	118,29	80,46	126,935
1900	73,420	53,52	121,16	82,52	126,925
2000	78,787	54,83	123,90	84,50	126,909
2100	84,185	54,14	126,51	86,43	126,884
2200	89,614	54,45	129,03	88,29	126,849
			$NbC_{1,0}$		
1200	41,205	55,44	101,61	67,27	133,881
1300	46,764	55,75	106,06	70,09	133,884
1400	52,355	56,06	110,21	72,81	133,908
1500	57,976	56,37	114,08	75,43	133,953
1600	63,629	56,68	117,73	77,96	134,007
1700	69,312	56,99	121,18	80,41	134,064
1800	75,027	57,30	124,45	82,76	134,129
1900	80,772	57,61	127,55	85,04	134,193
2000	86,549	57,92	130,52	87,24	134,254
2100	92,356	58,23	133,35	89,37	134,308
2200	98,195	58,54	136,07	91,43	134,358
2300	104,064	58,85	138,68	93,43	134,395
2400	109,965	59,16	141,19	95,37	134,421
2500	115,896	59,47	143,61	97,25	134,430
			$NbC_{0,95}$		
1200	39,492	53,89	99,96	67,05	131,582
1300	44,896	54,20	104,28	69,74	131,551
1400	50,332	54,51	108,30	72,35	131,537
1500	55,799	54,82	112,06	74,86	131,540
1600	61,297	55,13	115,61	77,30	131,550
1700	66,826	55,44	118,95	79,64	131,559
1800	72,386	55,75	122,13	81,91	131,575
1900	77,977	56,06	125,14	84,10	131,587
2000	83,599	56,37	128,02	86,22	131,595
2100	89,251	56,68	130,77	88,27	131,593
2200	94,935	56,99	133,41	90,26	131,584
2300	100,650	57,30	135,95	92,19	131,562
2400	106,396	57,61	138,39	94,06	131,526
2500	112,173	57,92	140,75	95,88	131,473
			$NbC_{0,80}$		
1200	35,658	50,34	96,17	66,45	124,782
1300	40,708	50,65	100,18	68,86	124,768
1400	45,789	50,96	103,91	71,21	124,768
1500	50,901	51,27	107,41	73,48	124,784
1600	56,044	51,58	110,71	75,68	124,805
1700	61,217	51,89	113,82	77,81	124,825
1800	66,422	52,20	116,77	79,87	124,849
1900	71,658	52,51	119,58	81,87	124,870

1	2	3	4	5	6
2000	76,925	52,82	122,26	83,80	124,885
2100	82,223	53,13	124,83	85,68	124,891
2200	87,552	53,44	127,29	87,49	124,889
			$NbC_{0,75}$		
1200	34,816	49,52	95,29	66,28	122,546
1300	39,784	49,83	99,23	68,63	122,579
1400	44,783	50,14	102,90	70,91	122,627
1500	49,812	50,45	106,33	73,13	122,693
1600	54,873	50,76	109,57	75,27	122,766
1700	59,965	51,07	112,62	77,35	122,839
1800	65,088	51,38	115,52	79,37	122,920
1900	70,242	51,69	118,28	81,32	122,997
2000	75,426	52,00	120,92	83,21	123,072
2100	80,642	52,31	123,44	85,04	123,138
2200	85,889	52,62	125,86	86,82	123,198
			$NbC_{0,70}$		
1200	34,191	48,88	94,61	66,12	120,327
1300	39,095	49,19	98,49	68,42	120,426
1400	44,030	49,50	102,10	70,65	120,543
1500	48,996	49,81	105,49	72,82	120,682
1600	53,993	50,12	108,68	74,93	120,831
1700	59,021	50,43	111,69	76,97	120,984
1800	64,080	50,74	114,55	78,95	121,146
1900	69,170	51,05	117,27	80,86	121,309
2000	74,291	51,36	119,86	82,72	121,470
2100	79,443	51,67	122,35	84,52	121,627
2200	84,625	51,98	124,73	86,26	121,779
			Карбиды тантала		
			$TaC_{1,0}$		
1200	41,928	52,63	109,42	74,48	143,450
1300	47,238	53,56	113,67	77,33	143,620
1400	52,641	54,50	117,67	80,07	143,800
1500	58,137	55,43	121,46	82,70	143,994
1600	63,728	56,37	125,07	85,24	144,202
1700	69,411	57,31	128,52	87,69	144,426
1800	75,189	58,24	131,82	90,05	144,672
1900	81,060	59,18	134,99	92,33	144,942
2000	87,024	60,11	138,05	94,54	145,238
2100	93,082	61,05	141,01	96,68	145,557
2200	99,233	61,98	143,87	98,76	145,908
2300	105,479	62,92	146,65	100,79	146,282
2400	111,817	63,85	149,34	102,75	146,688
2500	118,249	64,79	151,97	104,67	147,119

1	2	3	4	5	6
			$TaC_{0,95}$		
1200	41,263	51,03	107,40	73,02	138,471
1300	46,413	51,97	111,52	75,82	138,581
1400	51,656	52,90	115,41	78,51	138,697
1500	56,993	53,84	119,09	81,01	138,824
1600	62,423	54,77	122,60	83,58	138,962
1700	67,947	55,71	125,94	85,98	139,115
1800	73,565	56,64	129,16	88,29	139,287
1900	79,276	57,58	132,24	90,52	139,481
2000	85,081	58,51	135,22	92,68	139,698
2100	90,979	59,45	138,10	94,78	139,939
2200	96,971	60,39	140,89	96,81	140,208
2300	103,056	61,32	143,59	98,78	140,500
2400	109,235	62,26	146,22	100,71	140,822
2500	115,508	63,19	148,78	102,58	141,167
			$TaC_{0,90}$		
1200	40,573	49,41	105,36	71,55	133,486
1300	45,561	50,35	109,35	74,31	133,532
1400	50,643	51,28	113,12	76,95	133,581
1500	55,818	52,22	116,69	79,48	133,638
1600	61,086	53,15	112,09	81,91	133,704
1700	66,448	54,09	123,34	84,25	133,782
1800	71,904	55,03	126,46	86,51	133,877
1900	77,453	55,96	129,46	88,69	133,992
2000	83,096	56,90	132,35	90,81	134,128
2100	88,833	57,83	135,15	92,85	134,285
2200	94,663	58,77	137,87	94,84	134,469
2300	100,586	59,70	140,50	96,77	134,675
2400	106,603	60,64	143,06	98,64	134,908
2500	112,714	61,57	145,55	100,47	135,164
			$TaC_{0,85}$		
1200	39,858	47,77	103,29	70,08	128,494
1300	44,682	48,71	107,16	72,78	128,474
1400	49,600	49,64	110,80	75,37	128,454
1500	54,611	50,58	114,26	77,85	128,438
1600	59,716	51,52	117,55	80,23	128,428
1700	64,914	52,45	120,70	82,52	128,428
1800	70,206	53,39	123,73	84,72	128,443
1900	75,591	54,32	126,64	86,86	128,474
2000	81,070	55,26	129,45	88,92	128,525
2100	86,643	56,19	132,17	90,91	128,596
2200	92,309	57,13	134,81	92,85	128,691
2300	98,068	58,06	137,37	94,73	128,806
2400	103,922	59,00	139,86	96,56	128,947
2500	109,869	59,94	142,28	98,34	129,109

1	2	3	4	5	6
			$TaC_{0,80}$		
1200	39,118	46,11	101,20	68,60	123,496
1300	43,776	47,05	104,93	71,26	123,407
1400	48,528	47,98	108,45	73,79	123,315
1500	53,373	48,92	111,79	76,21	123,223
1600	58,312	49,86	114,98	78,54	123,134
1700	63,344	50,79	118,03	80,77	123,053
1800	68,470	51,73	120,96	82,92	122,983
1900	73,690	52,66	123,78	85,00	122,928
2000	79,003	53,60	126,51	87,01	122,891
2100	84,409	54,53	129,15	88,95	122,871
2200	89,909	55,47	131,71	90,84	122,873
2300	95,503	56,40	134,19	92,67	122,894
2400	101,190	57,34	136,61	94,45	122,939
2500	106,971	58,28	138,97	96,18	123,003
			$TaC_{0,75}$		
1200	38,354	44,43	99,08	67,12	118,491
1300	42,844	45,37	102,68	69,72	118,331
1400	47,427	46,30	106,07	72,20	118,163
1500	52,104	47,24	109,30	74,56	117,992
1600	56,875	48,18	112,38	76,83	117,821
1700	61,739	49,11	115,33	79,01	117,656
1800	66,697	50,05	118,16	81,11	117,498
1900	71,749	50,98	120,89	83,13	117,354
2000	76,894	51,92	123,53	85,09	117,224
2100	82,132	52,85	126,09	86,98	117,109
2200	87,464	53,79	128,57	88,81	117,015
2300	92,890	54,72	130,98	90,59	116,938
2400	98,409	55,66	133,33	92,33	116,882
2500	104,022	56,60	135,62	94,01	116,845
			$TaC_{0,70}$		
1200	37,564	42,73	96,94	65,64	113,480
1300	41,884	43,67	100,40	68,18	113,246
1400	46,297	44,60	103,67	70,60	112,999
1500	50,804	45,54	106,78	72,91	112,747
1600	55,405	46,47	109,75	75,12	112,491
1700	60,099	47,41	112,59	77,24	112,237
1800	64,887	48,35	115,33	79,28	111,989
1900	69,768	49,28	117,97	81,25	111,751
2000	74,743	50,22	120,52	83,15	111,524
2100	79,812	51,15	122,99	84,99	111,312
2200	84,974	52,09	125,39	86,77	111,117
2300	90,229	53,02	127,73	88,50	110,938
2400	95,578	53,96	130,00	90,18	110,778
2500	101,021	54,89	132,23	91,82	110,635

Таблица III. Термодинамические свойства карбонитридов

T, K	$H^{\circ}_{T} - H^{\circ}_{298}$, Дж/моль	C_p, Дж/(моль · К)	S°_{T}, Дж/(моль · К)	Φ'_{T}, Дж/(моль · К)	$-\Delta G^{\circ}_{T}$ Дж/моль	lg K_p
1	2	3	4	5	6	7
			$TiC_{0,1}N_{0,9}$			
298,15	—	36,96	27,64	—	284,613	49,9
300	—	37,10	27,86	—	284,447	49,5
400	4,173	42,26	39,34	28,90	275,453	36,0
500	8,550	45,07	49,09	31,99	266,492	27,8
600	13,157	46,96	57,49	35,56	157,589	22,4
700	17,928	48,42	64,84	39,23	248,739	18,6
800	22,833	49,64	71,39	42,85	239,933	15,7
900	27,852	50,73	77,30	46,36	231,170	13,4
1000	32,976	51,74	82,70	49,73	222,446	11,6
1100	38,197	52,69	87,68	52,95	213,740	10,1
1200	43,512	53,60	92,30	56,04	204,867	8,92
1300	48,916	54,48	98,63	59,00	195,852	7,87
1400	54,408	55,35	100,70	61,84	186,893	6,97
1500	59,986	56,21	104,55	64,56	177,969	6,20
1600	65,649	57,05	108,20	67,17	169,087	5,52
1700	71,395	57,88	111,69	69,69	160,225	4,92
1800	77,225	58,71	115,02	72,12	151,386	4,39
1900	83,137	59,53	118,21	74,46	142,562	3,92
2000	89,131	60,35	121,29	76,72	133,318	3,48

Карбонитриды титана

			$TiN_{1,0}$			
298,15	—	37,85	30,21	—	293,934	51,5
300	—	37,99	30,45	—	293,756	51,1
400	4,526	43,15	42,18	30,86	284,126	37,1
500	8,993	45,96	52,13	34,15	274,545	28,7
600	13,689	47,85	60,69	37,88	265,040	23,1
700	18,550	49,31	68,18	41,68	255,605	19,1
800	23,543	50,53	74,85	45,42	246,231	16,1
900	28,652	51,62	80,87	49,03	236,917	13,7
1000	33,865	52,63	86,36	52,50	227,655	11,9
1100	39,176	53,58	91,42	55,81	218,426	10,4
1200	44,579	54,49	96,12	58,97	209,044	9,10
1300	50,073	55,38	100,52	62,00	199,531	8,02
1400	55,654	56,24	104,66	64,90	190,088	7,09
1500	61,321	57,10	108,57	67,69	180,689	6,29
1600	67,073	57,94	112,28	70,36	171,344	5,59
1700	72,909	58,77	115,82	72,93	162,028	4,98
1800	78,828	59,60	119,20	75,41	152,745	4,43
1900	84,829	60,42	122,45	77,80	143,486	3,94
2000	90,913	61,24	125,57	80,11	133,814	3,49

1	2	3	4	5	6	7
			$TiC_{0,2}N_{0,8}$			
298,15	—	36,22	25,51	—	275,382	48,2
300	—	36,36	25,74	—	275,229	47,9
400	3,882	41,52	37,00	27,29	266,918	34,9
500	8,186	44,34	46,59	30,22	258,629	27,0
600	12,719	46,23	54,85	33,65	250,384	21,8
700	17,418	47,68	62,09	37,21	242,177	18,1
800	22,249	48,91	68,54	40,73	234,000	15,3
900	27,195	50,00	74,37	44,15	225,651	13,1
1000	32,245	51,00	79,69	47,45	217,729	11,4
1100	37,393	51,95	84,60	50,60	209,611	9,95
1200	42,634	52,86	89,16	53,63	201,315	8,76
1300	47,965	53,75	93,43	56,53	192,865	7,75
1400	53,383	54,62	97,44	59,31	184,460	6,88
1500	58,888	55,47	101,24	61,98	176,081	6,13
1600	64,477	56,31	104,85	64,55	167,734	5,48
1700	70,150	57,15	108,29	67,02	159,399	4,90
1800	75,907	57,98	111,58	69,41	151,078	4,38
1900	81,745	58,80	114,73	71,71	142,764	3,92
2000	87,666	59,62	117,77	73,94	134,023	3,50
			$TiC_{0,3}N_{0,7}$			
298,15	—	35,65	23,85	—	266,241	46,6
300	—	35,78	24,07	—	266,101	46,3
400	3,655	40,94	35,17	26,03	258,522	33,8
500	7,902	43,76	44,63	28,83	250,957	26,2
600	12,377	45,65	52,79	32,16	243,425	21,2
700	17,018	47,11	59,94	35,63	235,919	17,6
800	21,791	48,33	66,31	39,07	228,431	14,9
900	26,680	49,42	72,07	42,42	220,959	12,8
1000	31,672	50,42	77,33	45,66	213,501	11,2
1100	36,763	51,38	82,18	48,76	206,037	9,78
1200	41,946	52,29	86,69	51,74	198,385	8,63
1300	47,219	53,17	90,91	54,59	190,569	7,66
1400	52,580	54,04	94,88	57,33	182,789	6,82
1500	58,027	54,89	98,64	59,96	175,025	6,09
1600	63,559	55,74	102,21	62,49	167,286	5,46
1700	69,174	56,57	105,62	64,93	159,550	4,90
1800	74,873	57,40	108,88	67,28	151,821	4,41
1900	80,654	58,22	112,00	69,55	144,092	3,96
2000	86,517	59,04	115,01	71,75	135,929	3,55
			$TiC_{0,4}N_{0,6}$			
298,15	—	35,23	22,64	—	257,188	45,1
300	—	35,37	22,86	—	257,063	44,8
400	3,492	40,53	33,83	25,11	250,264	32,7
500	7,696	43,34	43,21	27,81	243,476	25,4
600	12,130	45,23	51,29	31,07	236,712	20,6

1	2	3	4	5	6	7
700	16,729	46,69	58,37	34,48	229,965	17,2
800	21,460	47,91	64,69	37,87	223,226	14,6
900	26,307	49,00	70,40	41,17	216,493	12,6
1000	31,258	50,01	75,62	44,36	209,764	11,0
1100	36,307	50,96	80,43	47,42	203,020	9,64
1200	41,448	51,87	84,90	50,36	196,079	8,53
1300	46,680	52,76	89,09	53,18	188,965	7,59
1400	51,999	53,62	93,03	55,89	181,878	6,79
1500	57,404	54,48	96,76	58,49	174,802	6,09
1600	62,894	55,32	100,30	61,00	167,741	5,48
1700	68,468	56,15	103,68	63,41	160,677	4,94
1800	74,124	56,98	106,92	65,74	153,614	4,46
1900	79,864	57,80	110,02	67,99	146,543	4,03
2000	85,685	58,62	113,01	70,16	139,034	3,63
			$TiC_{0,5}N_{0,5}$			
298,15	—	34,97	21,89	—	248,224	43,5
300	—	35,11	22,11	—	248,114	43,2
400	3,391	40,27	33,01	24,53	242,144	31,6
500	7,570	43,08	42,32	27,18	236,184	24,7
600	11,978	44,97	50,36	30,39	230,245	20,0
700	16,550	46,43	57,40	33,76	224,315	16,7
800	21,256	47,65	63,69	37,12	218,385	14,3
900	26,077	48,74	69,36	40,39	212,453	12,3
1000	31,002	49,75	74,55	43,55	206,518	10,8
1100	36,025	50,70	79,34	46,59	200,559	9,52
1200	41,140	51,61	83,79	49,51	194,396	8,46
1300	46,346	52,50	87,96	52,31	188,052	7,55
1400	51,639	53,36	91,88	54,99	181,729	6,78
1500	57,018	54,22	95,59	27,85	175,410	6,11
1600	62,482	55,06	99,12	60,07	169,099	5,52
1700	68,030	55,89	102,48	62,46	162,781	5,00
1800	73,661	56,72	105,70	64,78	156,457	4,54
1900	79,374	57,54	108,79	67,01	150,120	4,13
2000	85,169	58,36	111,76	69,18	143,340	3,74
			$TiC_{0,6}N_{0,4}$			
298,15	—	34,87	21,60	—	239,350	41,9
300	—	35,01	21,82	—	239,256	41,7
400	3,354	40,17	32,69	24,30	234,163	30,6
500	7,523	42,98	41,98	26,93	229,084	23,9
600	11,920	44,87	49,99	30,12	224,023	19,5
700	16,483	46,33	57,02	33,48	218,968	16,3
800	21,179	47,55	63,29	36,82	213,908	14,0
900	25,989	48,64	68,96	40,08	208,839	12,1
1000	30,904	49,65	74,14	43,23	203,762	10,6
1100	35,917	50,60	78,91	46,26	198,654	9,43
1200	41,022	51,51	83,36	49,17	193,336	8,41

1	2	3	4	5	6	7
1300	46,218	52,40	87,51	51,96	187,831	7,55
1400	51,501	53,26	91,43	54,64	182,341	6,80
1500	56,870	54,12	95,13	57,22	176,850	6,16
1600	62,323	54,96	98,65	59,70	171,362	5,59
1700	67,861	55,79	102,01	62,09	165,861	5,10
1800	73,462	56,62	105,22	64,40	160,350	4,65
1900	79,185	57,44	108,31	66,63	154,822	4,26
2000	84,970	58,26	111,28	68,79	148,845	3,89
			$TiC_{0,7}N_{0,3}$			
298,15	—	34,92	21,76	—	230,565	40,4
300	—	35,06	21,98	—	230,488	40,1
400	3,380	40,22	32,87	24,42	226,319	29,6
500	7,555	43,04	42,17	27,06	222,173	23,2
600	11,958	44,93	50,20	30,27	218,047	19,0
700	16,526	46,39	57,24	33,63	213,925	16,0
800	21,228	47,61	63,51	36,98	209,795	13,7
900	26,044	48,70	69,19	40,25	205,652	11,9
1000	30,964	49,70	74,37	43,40	201,496	10,5
1100	35,983	50,65	79,15	46,44	197,305	9,37
1200	41,094	51,57	83,60	49,35	192,899	8,40
1300	46,295	52,45	87,76	52,15	188,310	7,56
1400	51,584	53,32	91,68	54,84	183,714	6,85
1500	56,959	54,17	95,39	57,42	179,112	6,24
1600	62,418	55,02	98,91	59,90	174,527	5,70
1700	67,961	55,85	102,27	62,30	169,917	5,22
1800	73,588	56,68	105,49	64,61	165,293	4,80
1900	79,297	57,50	108,58	66,84	160,648	4,42
2000	85,088	58,32	111,55	69,00	155,551	4,06
			$TiC_{0,8}N_{0,2}$			
298,15	—	35,14	22,39	—	221,868	38,9
300	—	35,28	22,60	—	221,809	38,6
400	3,470	40,44	33,55	24,88	218,614	28,5
500	7,666	43,25	42,90	27,57	215,453	22,5
600	12,091	45,15	50,97	30,82	212,317	18,5
700	16,680	46,60	58,04	34,21	209,186	15,6
800	21,403	47,82	64,35	37,59	206,046	13,5
900	26,241	48,91	70,04	40,89	202,891	11,8
1000	31,183	49,92	75,25	44,07	199,721	10,4
1100	36,223	50,87	80,05	47,12	196,512	9,33
1200	41,356	51,78	84,52	50,06	193,085	8,40
1300	46,578	52,67	88,70	52,87	189,463	7,61
1400	51,889	53,54	92,64	55,57	185,848	6,93
1500	57,285	54,39	96,36	58,17	182,225	6,34
1600	62,766	55,23	99,90	60,67	178,596	5,83
1700	68,331	56,07	103,27	63,08	174,950	5,37
1800	73,979	56,89	106,50	65,40	171,286	4,97

1	2	3	4	5	6	7
1900	79,709	57,72	109,60	67,64	167,599	4,61
2000	85,522	58,53	112,58	69,82	163,458	4,27
$TiC_{0,9}N_{0,1}$						
298,15	–	35,51	23,47	–	213,261	37,4
300	–	35,65	23,69	–	213,221	37,1
400	3,623	40,81	34,74	25,68	211,046	27,6
500	7,856	43,63	44,18	28,46	208,923	21,8
600	12,318	45,52	52,31	31,78	206,832	18,0
700	16,945	46,97	59,44	35,23	204,751	15,3
800	31,705	48,20	65,69	38,66	202,661	13,2
900	26,581	49,29	71,54	42,00	200,557	11,6
1000	21,560	50,29	76,78	45,22	198,436	10,4
1100	36,637	51,24	81,62	48,31	196,275	9,32
1200	41,807	52,15	86,12	51,28	193,894	8,44
1300	47,067	53,04	90,33	54,12	191,316	7,69
1400	52,415	53,91	94,29	56,85	188,743	7,04
1500	57,848	54,76	98,04	59,48	186,161	6,48
1600	63,367	55,60	101,60	62,00	183,570	5,99
1700	68,969	56,44	105,00	64,43	180,959	5,56
1800	74,654	57,27	108,25	66,77	178,330	5,17
1900	80,422	58,09	111,37	69,04	175,674	4,83
2000	86,272	58,91	114,37	71,23	172,565	4,51
$TiC_{1,0}$						
298,15	–	36,04	25,00	–	204,743	–
300	–	36,18	25,22	–	204,722	–
400	3,839	41,34	36,43	26,84	203,617	–
500	8,125	44,16	45,99	29,74	202,583	–
600	12,641	46,05	54,21	33,15	201,593	–
700	17,321	47,51	61,43	36,68	200,619	–
800	22,134	48,73	67,85	40,19	199,640	–
900	27,063	49,82	73,66	43,59	198,648	–
1000	32,095	50,82	78,96	46,86	197,641	–
1100	37,226	51,77	83,85	50,01	196,594	–
1200	42,449	52,69	88,39	53,02	195,327	–
1300	47,762	53,57	92,65	55,91	193,861	–
1400	53,163	54,44	96,65	58,68	192,399	–
1500	58,650	55,29	100,44	61,34	190,928	–
1600	64,221	56,14	104,03	63,89	189,446	–
1700	69,877	56,97	107,46	66,36	187,945	–
1800	75,615	57,80	110,74	68,73	186,423	–
1900	81,436	58,62	113,89	71,03	184,875	–
2000	87,339	59,44	116,92	73,25	182,871	–
Карбонитриды циркония						
$ZrN_{1,0}$						
298,15	0	39,73	38,89	38,89	340,864	59,7

1	2	3	4	5	6	7
300	0,083	39,88	39,14	38,89	340,686	59,3
400	4,360	45,00	51,41	40,51	331,123	43,2
500	9,001	47,58	61,75	43,76	321,640	33,6
600	13,844	49,17	70,58	47,51	312,249	27,2
700	18,820	50,29	78,25	51,37	302,937	22,6
800	23,894	51,16	85,03	55,16	293,690	19,2
900	29,047	51,88	91,10	58,82	284,494	16,5
1000	34,268	52,52	96,60	62,33	275,336	14,4
1100	39,548	53,09	101,63	65,68	266,204	12,6
1200	44,884	53,62	106,28	68,87	256,899	11,2
1300	50,272	54,12	110,59	71,92	247,287	9,93
1400	55,708	54,61	114,62	74,83	238,205	8,89
1500	61,193	55,08	118,40	77,61	228,939	7,97
1600	66,723	55,53	121,97	80,27	219,729	7,17
1700	72,299	55,98	125,35	82,83	210,555	6,47
1800	77,920	56,42	128,57	85,28	201,424	5,84
1900	83,584	56,86	131,63	87,64	192,322	5,29
2000	89,291	57,29	134,56	89,91	183,247	4,79
$ZrC_{0,1}N_{0,9}$						
298,15	–	39,23	37,40	–	326,917	57,3
300	–	39,38	37,64	–	326,754	56,9
400	4,218	44,50	49,77	39,22	317,941	41,5
500	8,809	47,08	60,01	42,39	309,202	32,3
600	13,603	48,67	68,74	46,07	300,546	26,2
700	18,528	49,79	76,33	49,87	291,958	21,8
800	23,553	50,66	83,04	53,60	283,424	18,5
900	28,656	51,38	89,05	57,21	274,930	16,0
1000	33,826	52,02	94,50	60,68	266,463	13,9
1100	39,057	52,59	99,49	63,98	258,012	12,3
1200	44,342	53,12	104,09	67,14	249,378	10,9
1300	49,680	53,62	108,36	70,15	240,428	9,66
1400	55,067	54,11	112,35	73,02	231,999	8,65
1500	60,501	54,58	116,10	75,77	223,378	7,78
1600	65,982	55,03	119,64	78,40	214,804	7,01
1700	71,507	55,48	122,99	80,99	205,260	6,34
1800	77,078	55,92	126,18	83,35	197,751	5,74
1900	82,692	56,36	129,21	85,69	189,265	5,20
2000	88,349	56,79	132,11	87,94	180,800	4,72
$ZrC_{0,2}N_{0,8}$						
298,15	–	38,80	36,11	–	313,011	54,8
300	–	38,94	36,35	–	312,862	54,5
400	4,104	44,06	48,35	38,09	304,821	39,8
500	8,652	46,65	58,49	41,19	296,851	31,0
600	13,402	48,24	67,15	44,82	288,954	25,2
700	18,285	49,36	74,68	48,56	281,115	21,0
800	23,266	50,23	81,33	52,25	273,321	17,8
900	28,326	50,95	87,29	55,82	265,556	15,4

1	2	3	4	5	6	7
1000	33,453	51,58	92,69	59,24	257,810	13,5
1100	38,640	52,16	97,64	62,51	250,069	11,9
1200	43,883	52,69	102,20	65,63	242,136	10,5
1300	49,177	53,19	106,44	68,61	233,877	9,40
1400	54,521	53,68	110,40	71,45	226,132	8,44
1500	59,912	54,15	114,12	74,18	218,188	7,60
1600	65,350	54,60	117,63	76,78	210,282	6,86
1700	70,832	55,05	120,95	79,29	202,400	6,22
1800	76,359	55,49	124,11	81,69	194,547	5,64
1900	81,930	55,93	127,12	84,00	186,709	5,13
2000	87,544	56,36	130,00	86,23	178,887	4,67
			$ZrC_{0,3}N_{0,7}$			
298,15	—	38,44	35,03	—	299,146	52,4
300	—	38,58	35,26	—	299,012	52,1
400	4,017	43,70	47,16	37,12	291,764	38,1
500	8,529	46,29	57,22	40,17	284,585	29,7
600	13,243	47,88	65,81	43,74	277,472	24,2
700	18,089	49,00	73,28	47,44	270,409	20,2
800	23,034	49,87	79,89	51,10	263,381	17,2
900	28,057	50,59	85,80	54,63	256,373	14,9
1000	33,148	51,22	91,17	58,02	249,375	13,0
1100	38,300	51,79	96,08	61,26	242,373	11,5
1200	43,506	52,33	100,61	64,25	235,170	10,2
1300	48,764	52,83	104,82	67,31	227,634	9,15
1400	54,071	53,31	108,75	70,13	220,603	8,23
1500	59,426	53,78	112,45	72,83	213,367	7,43
1600	64,827	54,24	115,93	75,42	206,162	6,73
1700	70,273	54,69	119,24	77,90	198,973	6,11
1800	75,764	55,13	122,37	80,28	191,807	5,57
1900	81,299	55,56	125,37	82,58	184,652	5,08
2000	86,877	55,99	128,23	84,79	177,506	4,64
			$ZrC_{0,4}N_{0,6}$			
298,15	—	38,15	34,15	—	285,321	50,0
300	—	38,29	34,38	—	285,202	49,7
400	3,958	43,41	46,20	36,30	278,769	36,4
500	8,440	45,99	56,19	39,31	272,404	28,5
600	13,124	47,58	64,73	42,86	266,100	23,2
700	17,941	48,70	72,15	46,52	259,839	19,4
800	22,856	49,57	78,72	50,15	253,604	16,6
900	27,851	50,29	84,60	53,65	247,381	14,4
1000	32,912	50,93	89,93	57,02	241,159	12,6
1100	38,034	51,50	94,82	60,24	234,925	11,2
1200	43,211	52,03	99,32	63,31	228,483	9,94
1300	48,439	52,54	103,51	66,24	221,699	8,91
1400	55,717	53,02	107,42	69,05	215,413	8,04

1	2	3	4	5	6	7
1500	59,043	53,49	111,09	71,73	208,916	7,27
1600	64,414	53,94	114,56	74,30	202,443	6,61
1700	69,831	54,39	117,84	76,77	195,980	6,02
1800	75,292	54,83	120,97	79,14	189,535	5,50
1900	80,798	55,27	123,94	81,42	183,093	5,03
2000	86,346	55,70	126,79	83,62	176,657	4,61
			$ZrC_{0,5}N_{0,5}$			
298,15	—	37,92	33,47	—	271,537	47,6
300	—	38,06	33,71	—	271,433	47,3
400	3,926	43,18	45,46	35,64	265,837	34,7
500	8,385	45,77	55,40	38,63	260,309	27,2
600	13,047	47,36	63,90	42,15	254,838	22,2
700	17,841	48,48	71,29	45,80	249,404	18,6
800	22,734	49,35	77,82	49,40	243,990	15,9
900	27,706	50,07	83,68	52,89	236,579	13,8
1000	32,745	50,70	88,99	56,24	233,161	12,2
1100	37,844	51,27	93,85	59,44	227,725	10,8
1200	42,998	51,81	98,33	62,50	222,073	9,67
1300	48,204	52,31	102,50	65,42	216,072	8,68
1400	53,459	52,79	106,39	68,21	210,562	7,86
1500	58,762	53,26	110,05	70,88	204,835	7,13
1600	64,111	53,72	113,50	73,44	199,125	6,50
1700	69,505	54,17	116,78	75,89	193,422	5,94
1800	74,944	54,61	119,88	78,25	187,729	5,46
1900	80,426	55,04	122,85	80,52	182,035	5,00
2000	85,952	55,47	125,68	82,71	176,342	4,60
			$ZrC_{0,6}N_{0,4}$			
298,15	—	37,76	33,00	—	257,793	45,2
300	—	37,90	33,24	—	257,705	44,9
400	3,921	43,02	44,94	35,14	252,967	33,0
500	8,365	45,61	54,85	38,12	248,300	25,9
600	13,011	47,20	63,32	41,63	243,687	21,2
700	17,790	48,32	70,68	45,27	239,107	17,8
800	22,666	49,19	77,19	48,86	234,539	15,3
900	27,622	49,91	83,03	52,34	229,968	13,3
1000	32,645	50,54	88,32	55,68	225,383	11,8
1100	37,729	51,12	93,17	58,87	220,773	10,5
1200	42,867	51,65	97,64	61,92	215,940	9,40
1300	48,057	52,15	101,80	64,83	210,753	8,47
1400	53,297	52,64	105,68	67,61	208,050	7,69
1500	58,584	53,10	109,33	70,27	201,125	7,00
1600	63,917	53,56	112,77	72,82	196,210	6,40
1700	69,296	54,01	116,03	75,27	191,297	5,88
1800	74,719	54,45	119,13	77,62	186,389	5,41
1900	80,185	54,88	122,09	79,88	181,476	4,99
2000	85,695	55,32	124,91	82,07	176,559	4,61

1	2	3	4	5	6	7
			$ZrC_{0,7}N_{0,3}$			
298,15	—	37,67	32,74	—	244,090	42,8
300	—	37,81	32,97	—	244,018	42,5
400	3,944	42,93	44,65	34,79	240,160	31,4
500	8,379	45,52	54,54	37,78	236,377	24,7
600	13,016	47,11	62,99	41,30	232,647	20,3
700	17,786	48,23	70,34	44,93	228,945	17,1
800	22,654	49,10	76,84	48,52	225,251	14,7
900	27,600	49,82	82,67	52,00	221,547	12,9
1000	32,615	50,45	87,95	55,34	217,824	11,4
1100	37,689	51,03	92,79	58,52	214,070	10,2
1200	42,819	51,56	97,25	61,57	210,086	9,14
1300	48,000	52,06	101,40	64,48	205,742	8,27
1400	53,231	52,55	105,28	67,25	201,876	7,53
1500	58,509	53,02	108,92	69,91	197,784	6,89
1600	63,833	53,47	112,35	72,46	193,696	6,32
1700	69,203	53,92	115,61	74,90	189,606	5,83
1800	74,617	54,36	118,71	77,25	185,516	5,38
1900	80,075	54,80	121,66	79,51	181,416	4,99
2000	85,576	55,23	124,48	81,69	177,309	4,63
			$ZrC_{0,8}N_{0,2}$			
298,15	—	37,65	39,68	—	230,428	40,4
300	—	37,79	32,91	—	230,372	40,1
400	3,994	42,91	44,58	34,60	227,415	29,7
500	8,427	45,50	54,46	37,61	224,539	23,5
600	13,062	47,09	62,91	41,14	221,717	19,3
700	17,830	48,21	70,26	44,79	218,919	16,3
800	22,695	49,08	76,76	48,39	216,125	14,1
900	27,640	49,80	82,58	51,87	213,316	12,4
1000	32,653	50,43	87,86	55,21	210,484	11,0
1100	37,725	51,01	92,70	58,40	207,613	9,86
1200	42,852	51,54	97,16	61,45	204,509	8,90
1300	48,032	52,04	101,31	64,36	201,039	8,08
1400	53,260	52,53	105,18	67,14	198,042	7,39
1500	58,536	52,99	108,82	69,80	194,813	6,78
1600	63,859	53,45	112,26	72,35	191,584	6,25
1700	69,226	53,90	115,51	74,79	188,349	5,79
1800	74,638	54,34	118,61	77,14	185,110	5,37
1900	80,094	54,78	121,56	79,40	181,856	5,00
2000	85,593	55,21	124,38	81,58	178,592	4,66
			$ZrC_{0,9}N_{0,1}$			
298,15	—	37,70	32,82	—	216,805	38,0
300	—	37,84	33,05	—	216,767	37,7
400	4,072	42,96	44,74	34,56	214,732	28,0
500	8,509	45,55	54,63	37,61	212,787	22,2

1	2	3	4	5	6	7
600	13,149	47,14	63,09	41,17	210,896	18,4
700	17,922	48,26	70,45	44,84	209,029	15,6
800	22,792	49,13	76,95	48,46	207,162	13,5
900	27,742	49,85	82,78	51,96	205,276	11,9
1000	32,759	50,48	88,07	55,31	203,362	10,6
1100	37,836	51,05	92,91	58,51	201,405	9,56
1200	42,968	51,59	97,37	61,56	199,210	8,67
1300	48,152	52,09	101,52	64,48	196,644	7,90
1400	53,386	52,57	105,40	67,27	194,546	7,26
1500	58,667	53,04	109,04	69,93	192,212	6,69
1600	63,994	53,50	112,48	72,49	189,874	6,20
1700	69,366	53,95	115,74	74,94	187,526	5,76
1800	74,783	54,39	118,84	77,29	185,169	5,37
1900	80,244	54,82	121,79	79,56	182,795	5,02
2000	85,747	55,25	124,61	81,74	180,407	4,71
			$ZrC_{1,0}$			
298,15	—	37,82	33,17	—	203,224	—
300	—	37,96	33,40	—	203,203	—
400	4,177	43,08	45,12	34,68	202,112	—
500	8,626	45,66	55,04	37,79	201,121	—
600	13,277	47,25	63,52	41,39	200,187	—
700	18,061	48,37	70,89	45,09	199,275	—
800	22,944	49,24	77,41	48,73	198,362	—
900	27,905	49,96	83,26	52,25	197,427	—
1000	32,934	50,60	88,55	55,62	196,459	—
1100	38,023	51,17	93,40	58,84	195,445	—
1200	43,166	51,70	97,88	61,91	194,188	—
1300	48,362	52,21	102,04	64,84	192,556	—
1400	53,607	52,69	105,93	67,64	191,388	—
1500	58,900	53,16	109,58	70,31	189,982	—
1600	64,239	53,62	113,03	72,88	188,566	—
1700	69,622	54,06	116,29	75,34	187,136	—
1800	75,051	54,50	119,39	77,70	185,696	—
1900	80,523	54,94	122,35	79,97	184,233	—
2000	86,039	55,37	125,18	82,16	182,755	—
			Оксикарбонитриды гафния			
			$HfN_{0,93}O_{0,07}$			
298,15	—	45,76	77,20	—	355,187	62,2
300	—	45,85	77,48	—	355,072	61,8
400	4,774	49,01	91,17	79,23	348,963	45,6
500	9,761	50,58	102,29	82,77	343,059	35,8
600	14,869	51,52	111,60	86,82	337,445	29,4
700	20,056	52,17	119,60	90,95	331,740	24,8
800	25,298	52,66	126,60	94,98	326,189	21,3
900	30,584	53,05	132,83	98,84	320,895	18,6
1000	35,906	53,39	138,43	102,53	315,590	16,5

1	2	3	4	5	6	7
1100	41,261	53,69	143,54	106,03	310,426	14,7
1200	46,644	53,97	148,22	109,35	305,155	13,3
1300	52,054	54,23	152,55	112,51	300,003	12,1
1400	57,490	54,47	156,58	115,52	294,881	11,0
1500	62,949	54,71	160,35	118,38	289,767	10,1
1600	68,431	54,94	163,89	121,12	284,675	9,29
1700	73,937	55,16	167,23	123,73	279,593	8,59
1800	79,464	55,38	170,39	126,24	274,520	7,97
1900	85,013	55,60	173,39	128,64	269,436	7,41
2000	90,583	55,81	176,24	130,95	264,341	6,90

$HfC_{0,1}N_{0,83}O_{0,07}$

1	2	3	4	5	6	7
298,15	—	44,08	65,93	—	339,568	59,5
300	—	44,16	66,20	—	339,449	59,1
400	4,344	47,33	79,40	68,55	333,094	43,5
500	9,163	48,90	90,15	71,83	326,908	34,1
600	14,103	49,84	99,16	75,65	320,980	27,9
700	19,121	50,48	106,89	79,58	314,930	23,5
800	24,194	50,97	113,67	83,43	309,005	20,2
900	29,312	51,37	119,70	87,13	303,311	17,6
1000	34,466	51,71	125,13	90,66	297,583	15,5
1100	39,652	52,01	130,07	94,03	291,974	13,9
1200	44,867	52,29	134,61	97,22	286,237	12,5
1300	50,109	52,54	138,81	100,26	280,599	11,3
1400	55,376	52,79	142,71	103,16	274,974	10,3
1500	60,667	53,03	146,36	105,92	269,341	9,38
1600	65,981	53,26	149,79	108,55	263,713	8,61
1700	71,317	53,48	153,03	111,08	258,080	7,93
1800	76,676	53,70	156,08	113,49	252,443	7,32
1900	82,057	53,91	159,00	115,81	246,781	6,78
2000	87,459	54,13	161,77	118,04	241,096	6,30

$HfC_{0,2}N_{0,73}O_{0,07}$

1	2	3	4	5	6	7
298,15	—	44,08	56,33	—	324,372	56,8
300	—	42,73	56,60	—	324,252	56,4
400	4,014	45,89	69,39	59,35	317,823	41,5
500	8,689	47,46	79,82	62,44	311,533	32,5
600	13,486	48,40	88,56	66,08	305,472	26,6
700	18,360	49,05	96,07	69,84	299,263	22,3
800	23,291	49,54	102,66	73,54	293,154	19,1
900	28,265	49,93	108,52	77,11	287,254	16,7
1000	33,276	50,27	113,80	80,52	281,298	14,7
1100	38,318	50,58	118,60	83,77	275,442	13,1
1200	43,390	50,85	123,02	86,86	269,440	11,7
1300	48,488	51,11	127,10	89,90	263,520	10,6
1400	53,611	51,36	130,90	92,60	257,596	9,61
1500	58,759	51,59	134,46	95,28	251,649	8,78
1600	63,930	51,82	137,79	97,83	245,694	8,02

1	2	3	4	5	6	7
1700	69,123	52,04	140,93	100,27	239,721	7,36
1800	74,338	52,26	143,92	102,62	233,730	6,78
1900	79,575	52,48	146,75	104,87	227,703	6,26
2000	84,834	52,69	149,45	107,03	221,643	5,79

$HfC_{0,3}N_{0,63}O_{0,07}$

1	2	3	4	5	6	7
298,15	—	41,46	48,41	—	309,600	54,2
300	—	41,45	48,66	—	309,482	53,9
400	3,784	44,71	61,11	51,65	303,149	39,6
500	8,341	46,28	71,28	54,59	296,932	31,0
600	13,019	47,22	79,80	58,11	290,920	25,3
700	17,775	47,86	87,14	61,74	284,738	21,2
800	22,586	48,35	93,56	65,33	278,636	18,2
900	27,442	48,75	99,28	68,79	272,722	15,8
1000	32,334	49,09	104,44	72,10	266,735	13,9
1100	37,259	49,39	109,13	75,26	260,831	12,4
1200	42,212	49,67	113,44	78,26	254,764	11,1
1300	47,191	49,93	117,43	81,13	248,763	9,99
1400	52,196	50,17	121,14	83,85	242,746	9,06
1500	57,225	50,41	124,61	86,46	236,693	8,24
1600	62,277	50,64	127,87	88,94	230,617	7,53
1700	67,352	50,86	130,94	91,33	224,514	6,90
1800	72,449	51,08	133,86	93,61	218,380	6,34
1900	77,568	51,29	136,63	95,80	212,220	5,83
2000	82,708	51,51	139,26	97,91	205,977	5,38

$HfC_{0,4}N_{0,53}O_{0,07}$

1	2	3	4	5	6	7
298,15	—	40,52	42,15	—	295,251	51,7
300	—	40,61	42,40	—	295,138	51,4
400	3,653	43,77	54,58	45,45	289,072	37,7
500	8,117	45,34	64,53	48,30	283,105	29,6
600	12,701	46,28	72,89	51,72	277,326	24,1
700	17,364	46,93	80,08	55,27	271,357	20,2
800	22,082	47,42	86,38	58,78	265,452	17,3
900	26,844	47,81	91,99	62,16	259,718	15,1
1000	31,643	48,15	97,05	65,40	253,895	13,3
1100	36,474	48,45	101,65	68,49	248,140	11,8
1200	41,333	48,73	105,88	71,44	242,209	10,5
1300	46,219	48,99	109,79	74,24	236,332	9,49
1400	51,131	49,24	113,43	76,91	230,425	8,60
1500	56,066	49,47	116,84	79,46	224,472	7,82
1600	61,025	49,70	120,04	81,90	218,484	7,13
1700	66,006	49,92	123,06	84,23	212,459	6,53
1800	71,009	50,14	125,92	86,47	206,395	5,99
1900	76,034	50,36	128,64	88,62	200,275	5,51
2000	81,081	50,57	131,23	90,68	194,104	5,07

1	2	3	4	5	6	7
			$HfC_{0,5}N_{0,43}O_{0,07}$			
298,15	—	39,84	37,56	—	281,326	49,3
300	—	39,92	37,81	—	281,221	49,0
400	3,623	43,09	49,79	40,73	275,593	36,0
500	8,018	44,66	59,59	43,56	270,053	28,2
600	12,534	45,60	67,83	46,94	264,688	23,0
700	17,127	46,24	74,91	50,44	259,120	19,3
800	21,777	46,73	81,12	53,89	253,600	16,6
900	26,471	47,13	86,64	57,23	248,239	14,4
1000	31,201	47,47	91,63	60,43	242,777	12,7
1100	35,963	47,77	96,17	63,47	237,370	11,3
1200	40,754	48,05	100,34	66,38	231,775	10,1
1300	45,571	48,30	104,19	69,14	226,223	9,09
1400	50,414	48,55	107,78	71,77	220,632	8,23
1500	55,281	49,79	111,14	74,29	214,985	7,49
1600	60,171	49,02	114,30	76,69	209,294	6,83
1700	65,084	49,24	117,28	78,99	203,557	6,25
1800	70,019	49,46	120,10	81,20	197,773	5,74
1900	74,975	49,67	122,78	83,32	191,926	5,28
2000	79,953	49,88	125,33	85,36	186,019	4,86
			$HfC_{0,6}N_{0,33}O_{0,07}$			
298,15	—	39,40	34,64	—	267,823	46,9
300	—	39,49	34,89	—	267,730	46,6
400	3,692	42,65	46,74	37,51	262,711	34,3
500	8,043	44,22	56,45	40,36	257,776	26,9
600	12,516	45,16	64,60	43,74	253,006	22,0
700	17,066	45,81	71,62	47,24	248,025	18,5
800	21,672	46,30	77,77	50,68	243,081	15,9
900	26,322	46,69	83,24	54,00	238,286	13,8
1000	31,008	47,03	88,18	57,17	233,380	12,2
1100	35,727	47,33	92,68	60,20	228,519	10,8
1200	40,474	47,61	96,81	63,08	223,462	9,73
1300	45,248	47,87	100,63	65,83	218,439	8,78
1400	50,047	48,11	104,19	68,44	213,367	7,96
1500	54,871	48,35	107,52	70,94	208,232	7,25
1600	59,717	48,58	110,65	73,32	203,046	6,63
1700	64,586	48,80	113,60	75,61	197,808	6,08
1800	69,477	49,02	116,40	77,80	192,515	5,59
1900	74,390	49,24	119,05	79,90	187,152	5,14
2000	79,324	49,45	121,58	81,92	181,725	4,75
			$HfC_{0,7}N_{0,23}O_{0,07}$			
298,15	—	39,21	33,39	—	254,745	44,6
300	—	39,30	33,64	—	254,665	44,3
400	3,861	42,46	45,44	35,79	250,426	32,7
500	8,194	44,03	55,10	38,72	246,273	25,7
600	12,647	44,98	63,22	42,14	242,282	21,1

1	2	3	4	5	6	7
700	17,179	45,62	70,21	45,67	238,073	17,8
800	21,766	46,11	76,33	49,13	233,896	15,3
900	26,398	46,51	81,79	52,46	229,860	13,3
1000	31,066	46,84	86,71	55,64	225,706	11,8
1100	35,765	47,15	91,19	58,67	221,590	10,5
1200	40,494	47,42	95,30	61,56	217,271	9,46
1300	45,249	47,68	99,11	64,30	212,978	8,56
1400	50,030	47,93	102,65	66,92	208,631	7,78
1500	54,834	48,16	105,97	69,41	204,216	7,11
1600	59,662	48,39	109,08	71,80	199,742	6,52
1700	64,513	48,62	112,03	74,08	195,211	6,00
1800	69,385	48,83	114,81	76,26	190,621	5,53
1900	74,279	49,05	117,46	78,36	185,955	5,11
2000	79,195	49,26	119,98	80,38	181,221	4,73
			$HfC_{0,8}N_{0,13}O_{0,07}$			
298,15	—	39,28	33,82	—	242,089	42,4
300	—	39,36	34,06	—	242,028	42,1
400	4,130	42,53	45,88	35,55	238,739	31,2
500	8,469	44,10	55,56	38,62	235,544	24,6
600	12,929	45,04	63,69	42,14	232,514	20,2
700	17,467	45,68	70,68	45,73	229,265	17,1
800	22,061	46,17	76,82	49,24	226,044	14,8
900	26,698	46,57	82,28	52,62	222,959	12,9
1000	31,372	46,91	87,20	55,83	219,753	11,5
1100	36,078	47,21	91,69	58,89	216,580	10,3
1200	40,813	47,49	95,81	61,80	213,199	9,28
1300	45,575	47,74	99,62	64,57	209,841	8,43
1400	50,362	47,99	103,17	67,20	206,423	7,70
1500	55,173	48,23	106,49	69,71	202,933	7,07
1600	60,007	48,46	109,61	72,11	199,381	6,51
1700	64,863	48,68	112,56	74,40	195,767	6,01
1800	69,742	48,90	115,34	76,60	192,090	5,57
1900	74,643	49,11	117,99	78,71	188,344	5,18
2000	79,565	49,32	120,52	80,74	184,507	4,82
			$HfC_{0,9}N_{0,03}O_{0,07}$			
298,15	—	39,59	35,91	—	229,857	40,3
300	—	39,68	36,15	—	229,816	40,0
400	4,499	42,84	48,06	36,81	227,649	29,7
500	8,869	44,41	57,81	40,07	225,590	23,6
600	13,360	45,35	66,00	43,73	223,703	19,5
700	17,929	46,00	73,04	47,43	221,599	16,5
800	22,554	46,48	79,22	51,02	219,524	14,3
900	27,223	46,88	84,72	54,47	217,585	12,6
1000	31,929	47,22	89,67	57,75	215,523	11,3
1100	36,666	47,52	94,19	60,86	213,492	10,1
1200	41,432	47,80	98,34	63,81	211,250	9,19

1	2	3	4	5	6	7
1300	46,225	48,06	102,17	66,62	209,028	8,40
1400	51,043	48,30	105,74	69,29	206,744	7,71
1500	55,885	48,54	109,09	71,83	204,386	7,12
1600	60,750	48,77	112,23	74,26	201,962	6,59
1700	65,638	48,99	115,19	76,58	199,476	6,13
1800	70,548	49,21	118,00	78,80	196,923	5,71
1900	75,480	49,42	120,66	80,94	194,289	5,34
2000	80,433	49,64	123,20	82,99	191,583	5,00

$HfC_{0,93}O_{0,07}$

1	2	3	4	5	6	7
298,15	—	40,15	39,67	—	218,048	—
300	—	40,24	39,91	—	218,031	—
400	4,968	43,40	51,99	39,57	217,156	—
500	9,394	44,97	61,86	43,07	216,411	—
600	13,941	45,91	70,15	46,91	215,848	—
700	18,567	46,56	77,28	50,76	215,077	—
800	23,248	47,05	83,53	54,47	214,338	—
900	27,973	47,44	89,10	58,02	213,737	—
1000	32,734	47,78	94,11	61,38	213,014	—
1100	37,528	48,08	98,68	64,57	212,323	—
1200	42,350	48,36	102,88	67,59	211,421	—
1300	47,199	48,62	106,76	70,45	210,539	—
1400	52,074	48,86	110,37	73,18	209,593	—
1500	56,972	49,10	113,75	75,77	208,574	—
1600	61,893	49,33	116,93	78,25	207,487	—
1700	66,838	49,55	119,93	80,61	206,337	—
1800	71,804	49,77	122,77	82,88	205,120	—
1900	76,792	49,99	125,46	85,05	203,821	—
2000	81,801	50,20	128,03	87,13	202,449	—

Карбонитриды ванадия

$VN_{1,0}$

1	2	3	4	5	6	7
298,15	—	34,62	37,32	—	188,915	33,1
300	—	34,81	37,54	—	188,754	32,9
400	4,299	41,92	48,65	37,90	180,013	23,5
500	8,696	45,69	58,45	41,06	171,303	17,9
600	13,395	48,15	67,01	44,69	162,680	14,2
700	18,306	50,00	74,58	48,43	154,157	11,5
800	23,384	51,51	81,36	52,13	145,734	9,51
900	28,602	52,84	87,51	55,73	137,402	7,97
1000	33,947	54,04	93,14	59,19	129,158	6,75
1100	39,408	55,17	98,34	62,52	120,991	5,74
1200	44,978	56,24	103,19	65,71	112,899	4,91
1300	50,655	57,28	107,73	68,77	104,873	4,21
1400	56,433	58,28	112,01	71,71	96,910	3,62
1500	62,311	59,27	116,07	74,53	88,994	3,10
1600	68,287	60,25	119,93	77,25	81,136	2,65

1	2	3	4	5	6	7
1700	74,360	61,21	123,61	79,81	73,313	2,25
1800	80,528	62,16	127,14	82,40	65,535	1,90
1900	86,792	63,11	130,52	84,84	57,797	1,59
2000	93,149	64,05	133,78	87,21	50,087	1,31

$VC_{0,1}N_{0,9}$

1	2	3	4	5	6	7
298,15	—	34,18	34,53	—	179,559	31,5
300	—	34,37	34,74	—	179,409	31,2
400	4,128	41,47	45,74	35,42	171,289	22,4
500	8,480	45,25	55,43	38,47	163,197	17,0
600	13,135	47,71	63,92	42,02	155,183	13,5
700	18,002	49,56	71,42	45,70	147,259	11,0
800	23,035	51,07	78,14	49,34	139,424	9,10
900	28,210	52,39	84,23	52,89	131,671	7,64
1000	33,510	53,60	89,81	56,30	123,996	6,48
1100	38,927	54,72	94,98	59,59	116,388	5,53
1200	44,453	55,80	99,79	62,74	108,846	4,74
1300	50,085	56,83	104,29	65,77	101,360	4,07
1400	55,819	57,84	108,54	68,67	93,929	3,50
1500	61,652	58,83	112,57	71,47	86,538	3,01
1600	67,584	59,80	116,40	74,16	79,197	2,59
1700	73,613	60,77	120,05	76,75	71,884	2,21
1800	79,737	61,72	123,55	79,25	64,609	1,87
1900	85,956	62,66	126,92	81,68	57,368	1,58
2000	92,270	63,60	130,15	84,02	50,149	1,31

$VC_{0,2}N_{0,8}$

1	2	3	4	5	6	7
298,15	—	33,79	39,09	—	170,288	29,8
300	—	33,98	32,30	—	170,151	29,6
400	3,978	41,09	43,18	33,23	162,688	21,2
500	8,291	44,86	52,79	36,21	155,250	16,2
600	12,907	47,32	61,20	39,69	147,883	12,9
700	17,736	49,17	68,64	53,31	140,597	10,5
800	22,730	50,68	75,31	46,90	133,391	8,71
900	27,866	52,01	81,36	50,40	126,256	7,33
1000	33,127	53,21	86,90	53,78	119,190	6,22
1100	38,505	54,34	92,03	57,02	112,182	5,33
1200	43,993	55,41	96,80	60,14	105,231	4,58
1300	49,586	56,45	101,28	63,14	98,328	3,95
1400	55,281	57,45	105,50	66,01	91,472	3,41
1500	61,076	58,44	109,50	68,78	84,649	2,95
1600	66,969	59,42	113,30	71,45	77,868	2,54
1700	72,959	60,38	116,93	74,02	71,109	2,18
1800	79,045	61,33	120,41	76,50	64,381	1,87
1900	85,225	62,28	123,76	78,90	57,681	1,59
2000	91,500	63,22	126,97	81,22	50,999	1,33

$VC_{0,3}N_{0,7}$

1	2	3	4	5	6	7
298,15	—	33,46	29,99	—	161,105	28,2

1	2	3	4	5	6	7
300	—	33,65	30,20	—	160,979	28,0
400	3,850	40,75	40,98	31,36	154,210	20,1
500	8,130	44,53	50,52	34,26	147,462	15,4
600	12,713	46,99	58,87	37,68	140,780	12,3
700	17,508	48,83	66,26	41,25	134,170	10,0
800	22,469	50,35	72,88	44,80	127,631	8,33
900	27,571	51,67	78,89	48,26	121,155	7,03
1000	32,800	52,88	84,40	51,60	114,739	5,99
1100	38,144	54,00	89,49	54,82	108,373	5,15
1200	43,598	55,08	94,24	57,91	102,055	4,44
1300	49,158	56,11	98,69	60,88	95,777	3,85
1400	54,820	57,12	102,89	63,73	89,538	3,34
1500	60,582	58,11	106,86	66,47	83,327	2,90
1600	66,441	59,08	110,64	69,12	77,149	2,52
1700	72,398	60,05	114,26	71,67	70,988	2,18
1800	78,450	61,00	117,72	74,13	64,852	1,88
1900	84,597	61,94	121,04	76,51	58,737	1,61
2000	90,839	62,88	124,24	78,82	52,635	1,37

$VC_{0,4}N_{0,6}$

1	2	3	4	5	6	7
298,15	—	33,18	28,24	—	152,007	26,6
300	—	33,37	28,44	—	151,895	26,4
400	3,744	40,47	39,15	29,79	145,853	19,0
500	7,996	44,25	48,62	32,63	139,833	14,6
600	12,551	46,71	56,92	36,00	133,873	11,7
700	17,318	48,56	64,27	39,53	127,978	9,55
800	22,251	50,07	70,85	43,04	122,147	7,97
900	27,326	51,39	76,83	46,47	116,370	6,75
1000	32,526	52,60	82,31	49,78	110,644	5,78
1100	37,843	53,72	87,38	52,97	104,960	4,98
1200	43,269	54,80	92,10	56,04	99,317	4,32
1300	48,801	55,83	96,53	58,99	93,707	3,76
1400	54,435	56,84	100,70	61,82	88,128	3,29
1500	60,169	57,83	104,66	64,54	82,571	2,87
1600	66,001	58,81	108,42	67,17	77,040	2,51
1700	71,930	59,77	112,02	69,70	71,520	2,20
1800	77,954	60,72	115,46	72,15	66,019	1,92
1900	84,073	61,67	118,77	74,52	60,534	1,66
2000	90,287	62,60	121,96	76,81	55,057	1,44

$VC_{0,5}N_{0,5}$

1	2	3	4	5	6	7
298,15	—	32,95	26,83	—	142,996	25,0
300	—	33,15	27,03	—	142,898	24,9
400	3,659	40,25	37,67	28,52	137,619	18,0
500	7,889	44,02	47,09	31,32	132,363	13,8
600	12,422	46,49	55,35	34,65	127,162	11,1
700	17,166	48,33	62,66	38,14	122,021	9,10
800	22,077	49,85	69,22	41,62	116,936	7,63

1	2	3	4	5	6	7
900	27,129	51,17	75,17	45,03	111,898	6,49
1000	32,307	52,37	80,63	48,32	106,904	5,58
1100	37,602	53,50	85,67	51,49	101,944	4,84
1200	43,006	54,57	90,37	54,54	97,018	4,22
1300	48,515	55,61	94,78	57,47	92,117	3,70
1400	54,127	56,62	98,94	60,28	87,241	3,25
1500	59,838	57,61	102,88	62,99	82,381	2,87
1600	65,648	58,58	106,63	65,60	77,539	2,53
1700	71,554	59,54	110,22	68,12	72,705	2,23
1800	77,556	60,50	113,65	70,56	67,884	1,97
1900	83,653	61,44	116,94	72,92	63,073	1,73
2000	89,844	62,38	120,12	75,20	58,265	1,52

$VC_{0,6}N_{0,4}$

1	2	3	4	5	6	7
298,15	—	32,79	25,76	—	134,071	23,5
300	—	32,98	25,96	—	133,988	23,3
400	3,597	40,08	36,55	27,56	129,507	16,9
500	7,810	43,85	45,94	30,32	125,051	13,1
600	12,325	46,32	54,17	33,63	120,649	10,5
700	17,053	48,16	61,45	37,09	116,300	8,68
800	21,947	49,68	67,99	40,55	112,001	7,31
900	26,982	51,00	73,92	43,94	107,742	6,25
1000	32,143	52,20	79,35	47,21	103,520	5,41
1100	37,421	53,33	84,38	50,37	99,325	4,72
1200	42,808	54,04	89,07	53,40	95,157	4,14
1300	48,300	55,44	93,47	56,31	91,008	3,66
1400	53,895	56,45	97,61	59,12	86,877	3,24
1500	59,589	57,44	101,54	61,82	82,757	2,88
1600	65,382	58,41	105,28	64,42	78,649	2,57
1700	71,271	59,37	108,85	66,93	74,544	2,29
1800	77,256	60,33	112,27	69,35	70,446	2,04
1900	83,336	61,27	115,56	71,70	66,354	1,82
2000	89,510	62,21	118,73	73,97	62,261	1,63

$VC_{0,7}N_{0,3}$

1	2	3	4	5	6	7
298,15	—	32,67	25,04	—	125,232	21,9
300	—	32,86	25,24	—	125,164	21,8
400	3,556	39,97	35,80	26,90	121,517	15,9
500	7,757	43,74	45,16	29,64	117,898	12,3
600	12,262	46,20	53,36	32,93	114,331	9,95
700	16,978	46,05	60,63	36,38	110,814	8,27
800	21,860	49,56	67,15	39,83	107,340	7,01
900	26,884	50,89	73,07	43,20	103,900	6,03
1000	32,034	52,09	78,49	46,46	100,491	5,25
1100	37,300	53,22	83,51	49,60	97,103	4,61
1200	42,675	54,29	88,19	52,63	93,734	4,08
1300	48,156	55,33	92,58	55,53	90,380	3,63
1400	53,739	56,33	96,71	58,33	87,037	3,25
1500	59,422	57,32	100,64	61,02	83,699	2,91

1	2	3	4	5	6	7
1600	65,204	58,30	104,37	63,61	80,369	2,62
1700	71,081	59,26	107,93	66,12	77,036	2,37
1800	77,055	60,21	111,34	68,54	73,706	2,14
1900	83,123	61,16	114,63	70,88	70,377	1,93
2000	89,286	62,10	117,79	73,14	67,043	1,75
			$VC_{0,8}N_{0,2}$			
298,15	—	32,61	24,66	—	116,479	20,4
300	—	32,80	24,86	—	116,428	20,3
400	3,537	39,91	35,40	26,56	113,649	14,8
500	7,733	43,68	44,75	29,28	110,904	11,6
600	12,231	46,14	52,94	32,56	108,210	9,42
700	16,941	47,99	60,20	36,00	105,562	7,88
800	21,817	49,50	66,71	39,44	102,954	6,72
900	26,835	50,83	72,62	42,80	100,373	5,82
1000	31,979	52,03	78,04	46,06	97,817	5,11
1100	37,239	53,16	83,05	49,20	95,277	4,52
1200	42,608	54,23	87,73	52,22	92,750	4,04
1300	48,083	55,27	92,11	55,12	90,232	3,63
1400	53,660	56,27	96,24	57,91	87,719	3,27
1500	59,337	57,26	100,16	60,60	85,208	2,97
1600	65,112	58,24	103,89	63,19	82,698	2,70
1700	70,984	59,20	107,45	65,69	80,182	2,46
1800	76,952	60,15	110,86	68,11	77,663	2,25
1900	83,014	61,10	114,14	70,44	75,141	2,07
2000	89,171	62,04	117,29	72,71	72,611	1,90
			$VC_{0,9}N_{0,1}$			
298,15	—	32,60	24,62	—	107,813	18,9
300	—	32,80	24,82	—	107,778	18,8
400	3,540	39,90	35,36	26,51	105,903	13,8
500	7,735	43,67	44,71	29,24	104,069	10,9
600	12,233	46,14	52,90	32,52	102,286	8,90
700	16,942	47,98	60,16	35,96	100,547	7,50
800	21,818	49,50	66,67	39,40	98,842	6,45
900	26,835	50,82	72,58	42,76	97,160	5,64
1000	31,978	52,02	78,00	46,02	95,499	4,99
1100	37,238	53,15	83,01	49,16	93,847	4,46
1200	42,607	54,22	87,68	52,18	92,205	4,01
1300	48,081	55,26	92,07	55,08	90,565	3,64
1400	53,658	56,27	96,20	57,87	88,925	3,32
1500	59,334	57,26	100,11	60,56	87,283	3,04
1600	65,109	58,23	103,84	63,15	85,638	2,80
1700	70,980	59,19	107,40	65,65	83,981	2,58
1800	76,947	60,15	110,81	68,06	82,318	2,39
1900	83,009	61,09	114,09	70,40	80,648	2,22
2000	89,165	62,03	117,25	72,67	78,966	2,06

1	2	3	4	5	6	7
			$VC_{1,0}$			
298,15	—	32,65	24,93	—	99,233	—
300	—	32,85	25,13	—	99,216	—
400	3,565	39,95	35,69	26,77	98,280	—
500	7,765	43,72	45,04	29,51	97,393	—
600	12,267	46,19	53,25	32,80	96,558	—
700	16,982	48,03	60,51	36,25	95,766	—
800	21,863	49,55	67,03	39,70	95,005	—
900	26,885	50,87	72,94	43,07	94,263	—
1000	32,032	52,07	78,37	46,33	93,536	—
1100	37,297	52,20	83,38	49,48	92,815	—
1200	42,671	54,27	88,06	52,50	92,098	—
1300	48,150	55,31	92,45	55,41	91,378	—
1400	53,731	56,32	96,58	58,20	90,655	—
1500	59,413	57,31	100,50	60,89	89,925	—
1600	65,192	58,28	104,23	63,49	89,186	—
1700	71,068	59,24	107,80	65,99	88,434	—
1800	77,040	60,19	111,21	68,41	87,670	—
1900	83,107	61,14	114,49	70,75	86,896	—
2000	89,268	62,08	117,65	73,02	86,107	—
			Карбонитриды ниобия			
			$NbN_{1,0}$			
298,15	—	41,18	43,93	—	207,897	36,4
300	—	41,28	44,19	—	207,734	36,2
400	4,553	44,95	56,63	45,24	198,976	26,0
500	9,162	47,09	66,90	48,58	190,336	19,9
600	13,951	48,61	75,63	52,38	181,821	15,8
700	18,876	49,85	83,22	56,26	173,423	12,9
800	23,916	50,94	89,95	60,06	165,141	10,8
900	29,061	51,94	96,01	63,72	157,138	9,12
1000	34,302	52,88	101,53	67,23	148,854	7,77
1100	39,636	53,79	106,62	70,58	140,845	6,69
1200	45,059	54,67	111,34	73,79	132,916	5,78
1300	50,569	55,53	115,75	76,85	125,062	5,02
1400	56,165	56,39	119,89	79,78	117,278	4,38
1500	61,846	57,23	123,81	82,58	109,557	3,81
1600	67,611	58,06	127,53	85,28	101,905	3,33
1700	73,458	58,89	131,08	87,87	94,301	2,90
1800	79,389	59,72	134,47	90,36	86,758	2,52
1900	85,402	60,54	137,72	92,77	79,269	2,18
2000	91,498	61,36	140,85	95,10	71,826	1,88
			$NbC_{0,1}N_{0,9}$			
298,15	—	40,06	42,18	—	200,429	35,1
300	—	40,16	42,43	—	200,279	34,9
400	4,112	43,84	54,55	44,27	192,236	25,1

1	2	3	4	5	6	7
500	8,610	45,97	64,58	47,36	184,290	19,3
600	13,287	47,50	73,10	50,96	176,446	15,4
700	18,100	48,74	80,52	54,66	168,700	12,6
800	23,030	49,83	87,10	58,32	161,047	10,5
900	28,063	50,82	93,03	61,85	153,657	8,92
1000	33,193	51,77	98,44	65,24	145,967	7,62
1100	38,415	52,67	103,41	68,49	138,536	6,58
1200	43,727	53,56	108,03	71,60	131,170	5,71
1300	49,125	54,42	112,36	74,57	123,864	4,98
1400	54,610	55,27	116,42	77,41	116,614	4,35
1500	60,179	56,11	120,26	80,14	109,416	3,81
1600	65,833	56,95	123,91	82,77	102,273	3,34
1700	71,569	57,78	127,39	85,29	95,168	2,92
1800	77,388	58,61	130,72	87,72	88,114	2,56
1900	83,290	59,43	133,91	90,07	81,102	2,23
2000	89,274	60,25	136,98	92,34	74,129	1,94
			$NbC_{0,2}N_{0,8}$			
298,15	—	39,17	40,62	—	192,950	33,8
300	—	39,27	40,86	—	192,814	33,6
400	3,759	42,95	52,72	43,33	185,508	24,2
500	8,168	45,08	62,55	46,22	178,283	18,6
600	12,756	46,61	70,92	49,66	171,144	14,9
700	17,480	47,85	78,20	53,22	164,084	12,2
800	22,321	48,94	84,66	56,76	157,101	10,3
900	27,265	49,93	90,48	60,19	150,364	8,73
1000	32,305	50,88	95,79	63,49	143,313	7,48
1100	37,438	51,78	100,69	66,65	136,507	6,48
1200	42,661	52,66	105,23	69,68	129,751	5,65
1300	47,971	53,53	109,48	72,58	123,044	4,94
1400	53,366	54,38	113,48	75,36	116,381	4,34
1500	58,846	55,22	117,26	78,03	109,759	3,82
1600	64,410	56,06	120,85	80,59	103,181	3,37
1700	70,058	56,89	124,27	83,06	96,632	2,97
1800	75,788	57,71	127,55	85,44	90,124	2,61
1900	81,601	58,54	130,69	87,74	83,649	2,30
2000	87,495	59,36	133,72	89,97	77,205	2,02
			$NbC_{0,3}N_{0,7}$			
298,15	—	38,50	39,24	—	185,460	32,5
300	—	38,60	39,48	—	185,339	32,3
400	3,495	42,28	51,15	42,41	178,792	23,3
500	7,837	44,41	60,83	45,16	172,316	18,0
600	12,358	45,94	69,07	48,47	165,913	14,4
700	17,016	47,18	76,25	51,94	159,575	11,9
800	21,789	48,27	82,62	55,38	153,302	10,0
900	26,666	49,26	88,37	58,74	147,260	8,55
1000	31,640	50,21	93,61	61,97	140,892	7,36

1	2	3	4	5	6	7
1100	36,706	51,11	98,43	65,06	134,757	6,40
1200	41,862	51,99	102,92	68,04	128,662	5,60
1300	47,105	52,86	107,12	70,88	122,603	4,93
1400	52,433	53,71	111,06	73,61	116,579	4,35
1500	57,847	54,55	114,80	76,24	110,587	3,85
1600	63,344	55,39	118,35	78,76	104,629	3,42
1700	68,924	56,22	121,73	81,19	98,692	3,03
1800	74,587	57,05	124,97	83,53	92,788	2,69
1900	80,333	57,87	128,07	85,79	86,910	2,39
2000	86,161	58,69	131,06	87,98	81,055	2,12
			$NbC_{0,4}N_{0,6}$			
298,15	—	38,06	38,05	—	177,960	31,2
300	—	38,15	38,29	—	177,853	31,0
400	3,321	41,83	49,83	41,53	172,088	22,5
500	7,618	43,97	59,41	44,17	166,389	17,4
600	12,094	45,49	67,57	47,41	160,753	14,0
700	16,707	46,73	74,68	50,81	155,174	11,6
800	21,436	47,82	80,99	54,19	149,648	9,77
900	26,268	48,82	86,68	57,49	144,344	8,38
1000	31,197	49,76	91,87	60,68	138,703	7,24
1100	36,219	50,67	96,66	63,73	133,287	6,33
1200	41,330	51,55	101,11	66,66	127,899	5,57
1300	46,528	52,41	105,27	69,48	122,541	4,92
1400	51,812	53,26	109,18	72,17	117,207	4,37
1500	57,180	54,11	112,89	74,77	111,899	3,90
1600	62,633	54,94	116,40	77,26	106,616	3,48
1700	68,168	55,77	119,76	79,66	101,348	3,11
1800	73,787	56,60	122,97	81,98	96,106	2,79
1900	79,488	57,42	126,05	84,22	90,883	2,50
2000	85,271	58,24	129,02	86,39	85,677	2,24
			$NbC_{0,5}N_{0,5}$			
298,15	—	37,83	37,05	—	170,449	29,9
300	—	37,93	37,28	—	170,356	29,7
400	3,235	41,61	48,76	40,67	165,395	21,6
500	7,510	43,74	58,29	43,27	160,500	16,8
600	11,964	45,27	66,40	46,46	155,665	13,6
700	16,554	46,51	73,48	49,83	150,880	11,3
800	21,260	47,59	79,76	53,19	146,141	9,54
900	26,070	48,59	85,43	56,46	141,617	8,22
1000	30,977	49,53	90,60	59,62	136,748	7,14
1100	35,976	50,44	95,36	62,65	132,096	6,27
1200	41,064	51,32	99,79	65,57	127,465	5,55
1300	46,240	52,19	103,93	68,36	122,856	4,94
1400	51,501	53,04	107,83	71,04	118,266	4,41
1500	56,847	53,88	111,52	73,62	113,695	3,96
1600	62,277	54,72	115,02	76,10	109,144	3,56
1700	67,791	55,56	118,36	78,49	104,601	3,21

1	2	3	4	5	6	7
1800	73,387	56,37	121,56	80,79	100,078	2,90
1900	79,065	57,20	124,63	83,02	95,570	2,63
2000	84,826	58,02	127,59	85,18	91,075	2,38
			$NbC_{0,6}N_{0,4}$			
298,15	—	37,83	36,23	—	162,927	28,5
300	—	37,93	36,46	—	162,850	28,4
400	3,238	41,60	47,94	39,84	158,713	20,7
500	7,513	43,74	57,47	42,44	154,651	16,2
600	11,966	45,27	65,58	45,64	150,649	13,1
700	16,557	56,51	72,66	49,00	146,694	10,9
800	21,262	47,59	78,94	52,36	142,781	9,32
900	26,072	48,59	84,60	55,64	139,078	8,07
1000	30,978	49,53	89,77	58,79	135,025	7,05
1100	35,977	50,44	94,54	61,83	131,183	6,23
1200	41,065	51,32	98,96	64,74	127,359	5,54
1300	46,241	52,18	103,11	67,54	123,551	4,96
1400	51,502	53,04	107,01	70,22	119,756	4,47
1500	56,848	53,88	110,69	72,80	115,976	4,04
1600	62,277	54,72	114,20	75,27	112,210	3,66
1700	67,790	55,55	117,54	77,66	108,449	3,33
1800	73,386	56,37	120,74	79,97	104,705	3,04
1900	79,065	57,19	123,81	82,20	100,971	2,78
2000	84,825	59,01	126,76	84,35	97,246	2,54
			$NbC_{0,7}N_{0,3}$			
298,15	—	38,05	35,59	—	155,394	27,2
300	—	38,15	35,83	—	155,332	27,0
400	3,330	41,82	47,37	39,04	152,044	19,9
500	7,627	43,96	56,95	41,69	148,841	15,5
600	12,102	45,49	65,10	44,93	145,704	12,7
700	16,715	46,72	72,21	48,33	142,615	10,6
800	21,442	47,81	78,52	51,72	139,567	9,11
900	26,274	48,81	84,21	55,02	136,727	7,93
1000	31,202	49,75	89,41	58,20	133,535	6,97
1100	36,223	50,66	94,19	61,26	130,551	6,20
1200	41,333	51,54	98,64	64,19	127,580	5,55
1300	46,531	52,40	102,80	67,00	124,623	5,01
1400	51,814	53,26	106,71	69,70	121,675	4,54
1500	57,181	54,10	110,42	72,29	118,740	4,13
1600	62,633	54,93	113,93	74,79	115,815	3,78
1700	68,168	55,77	117,29	77,19	112,894	3,47
1800	73,786	56,59	120,50	79,51	109,985	3,19
1900	79,486	57,41	123,58	81,75	107,084	2,94
2000	85,269	58,23	126,55	83,91	104,190	2,72
			$NbC_{0,8}N_{0,2}$			
298,15	—	38,49	35,15	—	147,851	25,9

1	2	3	4	5	6	7
300	—	38,59	35,38	—	147,805	25,7
400	3,511	42,27	47,05	38,27	145,386	19,0
500	7,852	44,40	56,73	41,02	143,071	14,9
600	12,372	45,93	64,96	44,35	140,830	12,3
700	17,028	47,17	72,14	47,81	138,644	10,3
800	21,800	48,25	78,51	51,26	136,500	8,91
900	26,676	49,25	84,25	54,61	134,565	7,81
1000	31,649	50,19	89,49	57,84	132,278	6,91
1100	36,713	51,10	94,32	60,94	130,198	6,18
1200	41,868	51,98	98,80	63,92	128,130	5,58
1300	47,109	52,85	103,00	66,76	126,074	5,07
1400	52,437	53,70	106,95	69,49	124,026	4,63
1500	57,849	54,54	110,68	72,12	121,990	4,25
1600	63,345	55,38	114,23	74,64	119,961	3,92
1700	68,924	56,21	117,61	77,07	117,935	3,62
1800	74,586	57,03	120,85	79,41	115,920	3,36
1900	80,330	57,86	123,95	81,67	113,911	3,13
2000	86,157	58,68	126,94	83,86	111,908	2,92
			$NbC_{0,9}N_{0,1}$			
298,15	—	39,16	34,88	—	140,296	24,6
300	—	39,25	35,13	—	140,266	24,4
400	3,781	42,93	46,98	37,53	138,739	18,1
500	8,188	45,07	56,81	40,43	137,340	14,3
600	12,774	46,59	65,17	43,88	136,028	11,8
700	17,497	47,83	72,45	47,45	134,779	10,1
800	22,336	48,92	78,91	50,99	133,580	8,72
900	27,278	49,92	84,73	54,42	132,591	7,69
1000	32,317	50,86	90,04	57,72	131,253	6,86
1100	37,448	51,76	94,93	60,88	130,124	6,18
1200	42,669	52,65	99,47	63,91	129,008	5,61
1300	47,977	53,51	103,72	66,81	127,903	5,14
1400	53,371	54,36	107,71	69,59	126,807	4,73
1500	58,849	55,21	111,49	72,26	125,723	4,38
1600	64,412	56,04	115,08	74,83	124,646	4,07
1700	70,057	56,87	118,51	77,30	123,572	3,80
1800	75,786	57,70	121,78	79,68	122,508	3,55
1900	81,597	58,52	124,92	81,98	121,451	3,34
2000	87,490	59,34	127,95	84,20	120,399	3,14
			$NbC_{1,0}$			
298,15	—	40,04	34,81	—	132,731	—
300	—	40,14	35,06	—	132,718	—
400	4,140	43,82	47,17	36,82	132,105	—
500	8,636	45,95	57,19	39,92	131,648	—
600	13,311	47,48	65,71	43,53	131,298	—
700	18,122	48,72	73,13	47,24	131,023	—

1	2	3	4	5	6	7
800	23,049	49,80	79,71	50,89	130,806	—
900	28,080	50,80	85,63	54,43	130,606	—
1000	33,208	51,74	91,03	57,83	130,461	—
1100	38,428	52,65	96,01	61,07	130,329	—
1200	43,737	53,53	100,63	64,18	130,213	—
1300	49,134	54,40	104,95	67,15	130,111	—
1400	54,616	55,25	109,01	70,00	130,019	—
1500	60,183	56,09	112,85	72,73	129,941	—
1600	65,834	56,93	116,50	75,35	129,871	—
1700	71,569	57,76	119,97	77,88	129,805	—
1800	77,386	58,58	123,30	80,31	129,752	—
1900	83,285	59,41	126,49	82,65	129,705	—
2000	89,267	60,23	129,56	84,92	129,665	—

Оксикарбонитриды титана

$TiC_{0,56}N_{0,44}$

1	2	3	4	5	6	7
298,15	—	35,93	21,68	—	242,288	42,4
300	—	36,10	21,91	—	242,187	42,2
400	4,128	42,33	33,27	22,95	236,763	30,9
500	8,532	45,46	43,08	26,02	231,403	24,2
600	13,180	47,38	51,55	29,59	226,110	19,7
700	17,988	48,72	58,96	33,27	220,866	16,5
800	22,914	49,75	65,54	36,90	215,653	14,1
900	27,933	50,61	71,45	40,41	210,461	12,2
1000	33,032	51,36	76,82	43,79	205,283	10,7
1100	38,203	52,03	81,75	47,02	200,096	9,50
1200	43,438	52,66	86,31	50,11	194,712	8,47
1300	48,733	53,25	90,55	53,06	189,153	7,60
1400	54,087	53,82	94,51	55,88	183,616	6,85
1500	59,496	54,36	98,25	58,58	178,089	6,20
1600	64,959	54,90	101,77	61,17	172,563	5,63
1700	70,475	55,42	105,12	63,66	167,030	5,13
1800	76,043	55,93	108,30	66,05	161,484	4,69
1900	81,662	56,44	111,34	68,36	155,920	4,29
2000	87,331	56,94	114,25	70,58	149,903	3,91

$TiC_{0,42}N_{0,42}O_{0,16}$

1	2	3	4	5	6	7
298,15	—	35,28	20,20	—	279,525	49,0
300	—	35,45	20,42	—	279,396	48,6
400	3,871	41,67	31,59	21,92	272,434	35,6
500	8,210	44,80	41,26	24,84	265,509	27,7
600	12,792	46,72	49,62	28,29	258,635	22,5
700	17,535	48,06	56,92	31,87	251,799	18,8
800	22,394	49,10	63,41	35,42	244,988	16,0
900	27,348	49,95	69,25	38,86	238,194	13,8
1000	32,382	50,70	74,55	42,17	231,412	12,1

1	2	3	4	5	6	7
1100	37,486	51,38	79,42	45,34	224,620	10,7
1200	42,655	52,00	83,91	48,37	217,631	9,47
1300	47,885	52,59	88,10	51,27	210,467	8,46
1400	53,173	53,16	92,02	54,04	203,326	7,59
1500	58,517	53,71	95,71	56,70	196,195	6,83
1600	63,914	54,24	99,19	59,24	189,066	6,17
1700	69,364	54,76	102,50	61,69	181,933	5,59
1800	74,866	55,28	105,64	64,05	174,787	5,07
1900	80,419	55,78	108,64	66,32	167,624	4,61
2000	86,023	56,29	111,52	68,51	160,008	4,18

$TiC_{0,38}N_{0,40}O_{0,22}$

1	2	3	4	5	6	7
298,15	—	35,26	20,17	—	293,910	51,5
300	—	35,43	20,38	—	293,774	51,1
400	3,866	41,65	31,55	21,88	286,404	37,4
500	8,203	44,79	41,22	24,81	279,067	29,1
600	12,784	46,70	49,56	28,26	271,780	23,7
700	17,525	48,04	56,87	31,84	264,531	19,7
800	22,383	49,08	63,36	35,38	257,306	16,8
900	27,335	49,94	69,19	38,82	250,100	14,5
1000	32,366	50,68	74,49	42,13	242,907	12,7
1100	37,469	51,36	79,36	45,29	235,705	11,2
1200	42,637	51,99	83,85	48,32	228,307	9,94
1300	47,865	52,58	88,04	51,22	220,737	8,87
1400	53,151	53,14	91,96	53,99	213,189	7,95
1500	58,493	53,69	95,64	56,65	205,655	7,16
1600	63,889	54,22	99,12	59,19	198,124	6,47
1700	69,337	54,75	102,43	61,64	190,589	5,86
1800	74,837	55,26	105,57	64,00	183,042	5,31
1900	80,389	55,77	108,57	66,26	175,480	4,82
2000	85,990	56,27	111,45	68,45	167,465	4,37

$TiC_{0,31}N_{0,34}O_{0,35}$

1	2	3	4	5	6	7
298,15	—	35,65	21,05	—	325,684	57,1
300	—	35,82	21,27	—	325,537	56,7
400	4,028	42,04	32,55	22,48	317,538	41,5
500	8,403	45,18	42,30	25,49	309,575	32,3
600	13,023	47,09	50,72	29,02	301,669	26,3
700	17,803	48,43	58,09	32,65	293,805	21,9
800	22,700	49,47	64,63	36,25	285,973	18,7
900	27,691	50,33	70,50	39,74	278,167	16,1
1000	32,762	51,07	75,85	43,09	270,379	14,1
1100	37,904	51,75	80,75	46,29	262,588	12,5
1200	43,111	52,38	85,28	49,35	254,608	11,1
1300	48,378	52,97	89,50	52,28	246,461	9,90
1400	53,703	53,53	93,44	55,08	238,342	8,89
1500	59,084	54,08	97,16	57,77	230,241	8,02
1600	64,519	54,61	100,66	60,34	222,149	7,25

1	2	3	4	5	6	7
1700	70,006	55,14	103,99	62,81	214,058	6,58
1800	75,546	55,65	107,16	65,19	205,960	5,98
1900	81,136	56,16	110,18	67,48	197,850	5,44
2000	86,777	56,66	113,07	69,69	189,291	4,94
			$TiC_{0,30}N_{0,30}O_{0,40}$			
298,15	—	35,96	21,74	—	338,418	59,3
300	—	36,13	21,96	—	338,269	58,9
400	4,152	42,35	33,33	22,95	330,220	43,1
500	8,558	45,48	43,15	26,03	322,213	33,7
600	13,209	47,40	51,63	29,61	314,267	27,4
700	18,020	48,74	59,04	33,30	306,370	22,9
800	22,947	49,78	65,62	36,94	298,508	19,5
900	27,969	50,63	71,53	40,46	290,674	16,9
1000	33,070	51,38	76,91	43,84	282,863	14,8
1100	38,243	52,06	81,84	47,07	275,052	13,1
1200	43,480	52,68	86,40	50,16	267,054	11,6
1300	48,778	53,27	90,64	53,12	258,892	10,4
1400	54,134	53,84	94,61	55,94	250,760	9,35
1500	59,545	54,39	98,34	58,65	242,650	8,45
1600	65,011	54,92	101,87	61,24	234,550	7,66
1700	70,529	55,44	105,22	63,73	226,453	6,96
1800	76,099	55,96	108,40	66,12	218,352	6,34
1900	81,720	56,46	111,44	68,43	210,239	5,78
2000	87,391	56,97	114,35	70,65	201,681	5,27
			$TiC_{0,5}N_{0,5}$			
298,15	—	35,93	21,68	—	240,677	42,2
300	—	36,10	21,91	—	240,567	41,9
400	4,128	42,33	33,27	22,95	234,598	30,6
500	8,532	45,46	43,08	26,02	228,690	23,9
600	13,180	47,38	51,55	29,59	222,848	19,4
700	17,988	48,72	58,96	33,27	217,057	16,2
800	22,914	49,75	65,54	36,90	211,298	13,8
900	27,933	50,61	71,45	40,41	205,564	11,9
1000	33,032	51,36	76,82	43,79	199,848	10,4
1100	38,203	52,03	81,75	47,02	194,124	9,22
1200	43,438	52,66	86,31	50,11	188,208	8,19
1300	48,733	53,25	90,55	53,06	182,120	7,32
1400	54,087	53,82	94,51	55,88	176,056	6,57
1500	59,496	54,36	98,25	58,58	170,004	5,92
1600	64,959	54,90	101,77	61,17	163,957	5,35
1700	70,475	55,42	105,12	63,66	157,906	4,85
1800	76,043	55,93	108,30	66,05	151,844	4,41
1900	81,662	56,44	111,34	68,36	145,765	4,01
2000	87,331	56,94	114,25	70,58	139,237	3,64

1	2	3	4	5	6	7
			$TiC_{0,475}N_{0,475}O_{0,05}$			
298,15	—	35,63	21,01	—	252,781	44,3
300	—	35,80	21,23	—	252,665	44,0
400	4,009	42,03	32,50	22,48	246,363	32,2
500	8,384	45,16	42,25	25,48	240,111	25,1
600	13,002	47,08	50,67	29,00	233,919	20,4
700	17,780	48,42	58,03	32,63	227,773	17,0
800	22,675	49,45	64,57	36,22	221,655	14,5
900	27,665	50,31	70,44	39,70	215,558	12,5
1000	32,734	51,06	75,78	43,05	209,476	10,9
1100	37,874	51,73	80,68	46,25	203,385	9,66
1200	43,079	52,36	85,21	49,31	197,098	8,58
1300	48,344	52,95	89,43	52,24	190,639	7,66
1400	53,668	53,52	93,37	55,04	184,202	6,87
1500	59,047	54,06	97,08	57,72	177,777	6,19
1600	64,480	54,60	100,59	60,29	171,355	5,59
1700	69,966	55,12	103,92	62,76	164,928	5,07
1800	75,503	55,63	107,08	65,14	158,489	4,60
1900	81,092	56,14	110,10	67,42	152,032	4,18
2000	86,731	56,64	113,00	69,63	145,125	3,79
			$TiC_{0,45}N_{0,45}O_{0,10}$			
298,15	—	35,42	20,52	—	264,918	46,4
300	—	35,59	20,74	—	264,796	46,1
400	3,926	41,81	31,96	22,14	258,181	33,7
500	8,278	44,95	41,66	25,10	251,609	26,3
600	12,875	46,86	50,03	28,58	245,093	21,3
700	17,632	48,20	57,36	32,18	238,617	17,8
800	22,506	49,24	63,87	35,74	232,167	15,2
900	27,474	50,10	69,72	39,20	225,736	13,1
1000	32,522	50,84	75,04	42,52	219,319	11,5
1100	37,640	51,52	79,92	45,70	212,890	10,1
1200	42,824	52,14	84,43	48,75	206,266	8,98
1300	48,068	52,74	88,63	51,65	199,467	8,01
1400	53,370	53,30	92,56	54,44	192,690	7,19
1500	58,728	53,85	96,26	57,11	185,925	6,47
1600	64,139	54,38	99,75	59,66	179,161	5,85
1700	69,604	54,90	103,06	62,12	172,392	5,30
1800	75,120	55,42	106,22	64,48	165,611	4,81
1900	80,687	55,93	109,23	66,76	158,811	4,37
2000	86,305	56,43	112,11	68,96	151,561	3,96
			$TiC_{0,425}N_{0,425}O_{0,15}$			
298,15	—	35,29	20,24	—	277,087	48,5
300	—	35,46	20,46	—	276,959	48,2
400	3,877	41,69	31,63	21,94	270,053	35,3
500	8,217	44,82	41,31	24,87	263,185	27,5

1	2	3	4	5	6	7
600	12,801	46,73	49,66	28,32	256,368	22,3
700	17,545	48,08	56,97	31,91	249,589	18,6
800	22,406	49,11	63,46	35,45	242,835	15,9
900	27,361	49,97	69,30	38,90	236,099	13,7
1000	32,396	50,72	74,60	42,21	229,375	12,0
1100	37,502	51,39	79,47	45,38	222,640	10,6
1200	42,673	52,02	83,97	48,41	215,709	9,39
1300	47,904	52,61	88,16	51,31	208,603	8,38
1400	53,194	53,17	92,08	54,08	201,519	7,52
1500	58,539	53,72	95,77	56,74	194,446	6,77
1600	63,938	54,26	99,25	59,29	187,375	6,12
1700	69,389	54,78	102,56	61,74	180,299	5,54
1800	74,893	55,29	105,70	64,09	173,210	5,03
1900	80,448	55,80	108,71	66,36	166,104	4,57
2000	86,052	56,30	111,58	68,55	158,545	4,14
			$TiC_{0,40}N_{0,40}O_{0,20}$			
298,15	—	35,25	20,15	—	289,288	50,7
300	—	35,42	20,37	—	289,156	50,3
400	3,862	41,65	31,53	21,87	281,979	36,8
500	8,198	44,78	41,19	24,80	274,837	28,7
600	12,778	46,69	49,54	28,24	267,745	23,3
700	17,518	48,04	56,85	31,82	260,690	19,5
800	22,376	49,07	63,33	35,36	253,659	16,6
900	27,327	49,93	69,16	38,80	246,646	14,3
1000	32,358	50,68	74,46	42,11	239,646	12,5
1100	37,459	51,35	79,33	45,27	232,635	11,0
1200	42,626	51,98	83,82	48,30	225,427	9,81
1300	47,854	52,57	88,01	51,20	218,046	8,76
1400	53,139	53,13	91,92	53,97	210,687	7,86
1500	58,480	53,68	95,61	56,62	203,340	7,08
1600	63,875	54,21	99,09	59,17	195,996	6,40
1700	69,323	54,74	102,39	61,62	188,646	5,80
1800	74,822	55,25	105,54	63,97	181,285	5,26
1900	80,372	55,76	108,54	66,24	173,907	4,78
2000	85,973	56,26	111,41	68,43	166,077	4,34
			$TiC_{0,375}N_{0,375}O_{0,25}$			
298,15	—	35,30	20,25	—	301,522	52,8
300	—	35,47	20,47	—	301,385	52,5
400	3,883	41,69	31,65	21,94	293,959	38,4
500	8,223	44,82	41,32	24,88	286,566	29,9
600	12,808	46,74	49,68	28,33	279,223	24,3
700	17,553	48,08	56,99	31,91	271,918	20,3
800	22,414	49,12	63,48	35,46	264,638	17,3
900	27,370	49,98	69,32	38,91	257,377	14,9
1000	32,406	50,72	74,63	42,22	250,130	13,1

1	2	3	4	5	6	7
1100	37,512	51,40	79,49	45,39	242,872	11,5
1200	42,684	52,02	83,99	48,42	235,420	10,2
1300	47,916	52,61	88,18	51,32	227,797	9,15
1400	53,206	53,18	92,10	54,10	220,195	8,21
1500	58,551	53,73	95,79	56,76	212,607	7,40
1600	63,951	54,26	99,27	59,30	205,023	6,69
1700	69,403	54,78	102,58	61,75	197,436	6,07
1800	74,907	55,30	105,73	64,11	189,837	5,51
1900	80,462	55,80	108,73	66,38	182,222	5,01
2000	86,068	56,31	111,61	68,57	174,156	4,55
			$TiC_{0,35}N_{0,35}O_{0,30}$			
298,15	—	35,43	20,53	—	313,788	55,0
300	—	35,60	20,77	—	313,647	54,6
400	3,938	41,82	31,99	22,14	305,992	40,0
500	8,292	44,96	41,69	25,11	298,371	31,2
600	12,890	46,87	50,07	28,59	290,803	25,3
700	17,647	48,21	57,40	32,19	283,274	21,1
800	22,523	49,25	63,91	35,76	275,772	18,0
900	27,492	50,11	69,77	39,22	268,292	15,6
1000	32,541	50,86	75,09	42,55	260,827	13,6
1100	37,660	51,53	79,97	45,73	253,355	12,0
1200	42,845	52,16	84,48	48,77	245,689	10,7
1300	48,090	52,75	88,68	51,68	237,854	9,56
1400	53,394	53,31	92,61	54,47	230,044	8,58
1500	58,752	53,86	96,30	57,14	222,248	7,74
1600	64,165	54,39	99,80	59,69	214,458	7,00
1700	69,631	54,92	103,11	62,15	206,667	6,35
1800	75,148	55,43	106,27	64,52	198,865	5,77
1900	80,717	55,94	109,28	66,79	191,050	5,25
2000	86,335	56,44	112,16	68,99	182,783	4,77
			$TiC_{0,325}N_{0,325}O_{0,35}$			
298,15	—	35,65	21,05	—	326,087	57,1
300	—	35,82	21,27	—	325,942	56,7
400	4,028	42,04	32,55	22,48	318,079	41,5
500	8,403	45,18	42,30	25,49	310,254	32,4
600	13,023	47,09	50,72	29,02	302,484	26,3
700	17,803	48,43	58,09	32,65	294,758	22,0
800	22,700	49,47	64,63	36,25	287,062	18,7
900	27,691	50,33	70,50	39,74	279,391	16,2
1000	32,762	51,07	75,85	43,09	271,738	14,2
1100	37,904	51,75	80,75	46,29	264,081	12,5
1200	43,111	52,38	85,28	49,35	256,234	11,2
1300	48,378	52,97	89,50	52,28	248,219	9,97
1400	53,703	53,53	93,44	55,08	240,232	8,96
1500	59,084	54,08	97,16	57,77	232,262	8,09
1600	64,519	54,61	100,66	60,34	224,300	7,32
1700	70,006	55,14	103,99	62,81	216,338	6,65

1	2	3	4	5	6	7
1800	75,546	55,65	107,16	65,19	208,370	6,05
1900	81,136	56,16	110,18	67,48	200,388	5,51
2000	86,777	56,66	113,07	69,69	191,958	5,01
			$TiC_{0,30}N_{0,30}O_{0,40}$			
298,15	—	35,96	21,74	—	338,418	59,3
300	—	36,13	21,96	—	338,269	58,9
400	4,152	42,35	33,33	22,95	330,220	43,1
500	8,558	45,48	43,15	26,03	322,213	33,7
600	13,209	47,40	51,63	29,61	314,267	27,4
700	18,020	48,74	59,04	33,30	306,370	22,9
800	22,947	49,78	65,62	36,94	298,508	19,5
900	27,969	50,63	71,53	40,46	290,674	16,9
1000	33,070	51,38	76,91	43,84	282,863	14,8
1100	38,243	52,06	81,84	47,07	275,052	13,1
1200	43,480	52,68	86,40	50,16	267,054	11,6
1300	48,778	53,27	90,64	53,12	258,892	10,4
1400	54,134	53,84	94,61	55,94	250,760	9,35
1500	59,545	54,39	98,34	58,65	242,650	8,45
1600	65,011	54,92	101,87	61,24	234,550	7,66
1700	70,529	55,44	105,22	63,73	226,453	6,96
1800	76,099	55,96	108,40	66,12	218,351	6,34
1900	81,720	56,46	111,44	68,43	210,239	5,78
2000	87,391	56,97	114,35	70,65	201,680	5,27

Цирконийниобиевые карбонитриды

1	2	3	4	5	6	7
			$ZrN_{0,92}$			
298,15	—	38,19	37,13	—	331,043	58,0
300	—	38,30	37,37	—	330,877	57,0
400	4,266	42,59	49,05	38,39	321,892	42,0
500	8,652	44,95	58,83	41,53	312,958	32,7
600	13,231	46,55	67,18	45,13	304,086	26,5
700	17,950	47,79	74,45	48,81	295,270	22,0
800	22,782	48,83	80,90	52,42	286,502	18,7
900	27,713	49,77	86,71	55,92	277,774	16,1
1000	32,733	50,64	92,00	59,26	269,067	14,1
1100	37,838	51,46	96,86	62,47	260,385	12,4
1200	43,024	52,25	101,38	65,52	251,526	10,9
1300	48,287	53,02	105,59	68,45	242,360	9,74
1400	53,627	53,77	109,55	71,24	233,726	8,72
1500	59,041	54,51	113,28	73,92	224,913	7,83
1600	64,529	55,25	116,82	76,49	216,157	7,06
1700	70,090	55,97	120,20	78,97	207,451	6,37
1800	75,724	56,69	123,42	81,35	198,792	5,77
1900	81,429	57,41	126,50	83,64	190,173	5,23
2000	87,206	58,12	129,46	85,86	181,591	4,74

1	2	3	4	5	6	7
			$Zr_{0,8}Nb_{0,2}C_{0,2}N_{0,76}$			
298,15	—	37,86	36,47	—	289,483	50,7
300	—	37,98	36,70	—	289,342	50,4
400	4,184	42,27	48,29	37,83	281,766	36,8
500	8,537	44,62	58,00	40,92	274,239	28,6
600	13,084	46,22	66,29	44,48	266,765	23,2
700	17,770	47,46	73,51	48,12	259,337	19,3
800	22,569	48,51	79,92	52,70	251,944	16,4
900	27,467	49,44	85,68	55,17	244,617	14,2
1000	32,455	50,31	90,94	58,48	237,228	12,4
1100	37,528	51,13	95,77	61,66	229,890	10,9
1200	42,680	51,92	100,26	64,69	222,407	9,68
1300	47,911	52,69	104,44	67,59	214,671	8,62
1400	53,218	53,44	108,38	70,36	207,356	7,74
1500	58,600	54,19	112,09	73,02	199,893	6,96
1600	64,055	54,92	115,61	75,58	192,474	6,28
1700	69,583	55,65	118,96	78,03	185,082	5,69
1800	75,184	56,37	122,17	80,40	177,727	5,16
1900	80,857	57,08	125,23	82,68	170,398	4,68
2000	86,601	57,80	128,18	84,88	163,095	4,26
			$Zr_{0,6}Nb_{0,4}C_{0,40}N_{0,50}$			
298,15	—	37,54	35,81	—	250,777	43,9
300	—	37,65	36,04	—	250,681	43,6
400	4,101	41,94	47,53	37,28	245,494	32,1
500	8,422	44,30	57,17	40,32	240,391	25,1
600	12,936	45,89	65,39	43,83	235,362	20,5
700	17,590	47,13	72,57	47,44	230,393	17,2
800	22,356	48,18	78,93	50,99	225,471	14,7
900	27,222	49,12	84,66	54,41	220,658	12,8
1000	32,177	49,98	89,88	57,70	215,718	11,3
1100	37,217	50,80	94,68	60,85	210,874	10,0
1200	42,337	51,60	99,14	63,86	205,929	8,96
1300	47,535	52,36	103,30	66,74	200,803	8,07
1400	52,809	53,12	107,21	69,49	195,997	7,31
1500	58,158	53,86	110,90	72,13	191,087	6,65
1600	63,581	54,59	114,40	74,66	186,218	6,08
1700	69,077	55,32	117,73	77,10	181,366	5,57
1800	74,645	56,04	120,92	79,45	176,551	5,12
1900	80,285	56,76	123,96	81,71	171,759	4,72
2000	85,996	57,47	126,89	83,90	166,990	4,36
			$Zr_{0,5}Nb_{0,5}C_{0,47}N_{0,46}$			
298,15	0	37,42	35,58	35,58	235,799	41,3
300	0,079	37,54	35,81	35,58	235,709	41,0
400	4,073	41,03	47,27	37,09	230,867	30,1
500	8,382	44,18	56,88	40,11	226,104	23,6

1	2	3	4	5	6	7
600	12,884	45,78	65,08	43,61	221,407	19,3
700	17,526	47,02	72,24	47,20	216,764	16,2
800	22,202	48,07	78,59	50,73	212,163	13,9
900	27,136	49,00	84,30	54,15	207,683	12,1
1000	32,080	49,87	89,51	57,43	203,034	10,6
1100	37,108	50,69	94,30	60,57	198,497	9,42
1200	42,217	51,48	98,75	63,57	193,873	8,44
1300	47,403	52,25	102,90	66,44	189,096	7,60
1400	52,666	53,00	106,80	69,18	184,585	6,89
1500	58,004	53,75	110,48	71,81	179,985	6,27
1600	63,415	54,48	113,98	74,34	175,421	5,73
1700	68,899	55,21	117,30	76,77	170,862	5,25
1800	74,456	55,93	120,48	79,11	166,335	4,83
1900	80,084	56,64	123,52	81,37	161,826	4,45
2000	85,784	57,36	126,44	83,55	157,335	4,11

$Zr_{0,19}Nb_{0,81}C_{0,81}N_{0,19}$

1	2	3	4	5	6	7
298,15	—	36,87	34,45	—	165,065	28,9
300	—	36,98	34,68	—	165,019	28,7
400	3,933	41,27	45,98	36,15	162,545	21,2
500	8,187	43,63	55,46	39,09	160,143	16,7
600	12,634	45,22	63,57	42,51	157,791	13,7
700	17,220	46,46	70,64	46,04	155,471	11,6
800	21,920	47,51	76,91	49,51	153,174	10,0
900	26,718	48,45	82,56	52,87	151,032	8,76
1000	31,607	49,31	87,71	56,11	148,588	7,76
1100	36,579	50,13	92,45	59,20	146,296	6,95
1200	41,633	50,93	96,85	62,15	143,959	6,27
1300	46,764	51,69	100,96	64,98	141,555	5,69
1400	51,971	52,45	104,82	67,69	139,238	5,19
1500	57,253	53,19	108,46	70,29	136,880	4,77
1600	62,609	53,92	111,92	72,79	134,532	4,39
1700	68,038	54,65	115,21	75,19	132,153	4,06
1800	73,539	55,37	118,35	77,50	129,788	3,77
1900	79,112	56,09	121,37	79,73	127,418	3,50
2000	84,796	56,80	124,26	81,88	125,044	3,27

$NbC_{0,91}$

1	2	3	4	5	6	7
298,15	—	36,70	34,12	—	147,498	—
300	—	36,82	34,34	—	147,485	—
400	3,892	41,11	45,60	35,87	146,820	—
500	8,129	43,46	55,05	38,79	146,269	—
600	12,560	45,06	63,12	42,19	145,801	—
700	17,130	46,30	70,16	45,69	145,391	—
800	21,813	47,35	76,42	49,15	145,029	—
900	26,596	48,28	82,05	52,50	144,875	—
1000	41,468	49,15	87,18	55,72	144,369	—
1100	36,424	49,97	91,91	58,79	144,069	—
1200	41,461	50,76	96,29	61,74	143,779	—

1	2	3	4	5	6	7
1300	46,576	51,53	100,38	64,56	143,498	—
1400	51,767	52,29	104,23	67,25	143,220	—
1500	57,032	53,03	107,86	69,84	142,951	—
1600	62,372	53,76	111,31	72,33	142,698	—
1700	67,784	54,49	114,59	74,72	142,415	—
1800	73,269	55,21	117,73	77,02	142,152	—
1900	78,826	55,92	120,73	79,24	141,889	—
2000	84,454	56,64	123,62	81,39	141,627	—

$ZrN_{0,94}$

1	2	3	4	5	6	7
298,15	—	38,19	37,13	—	330,472	57,9
300	—	38,30	37,37	—	330,302	57,5
400	4,266	42,59	49,05	38,39	321,121	41,9
500	8,652	44,95	58,83	41,53	311,984	32,6
600	13,231	46,55	67,18	45,13	302,903	26,4
700	17,950	47,79	74,45	48,81	293,872	21,9
800	22,782	48,83	80,90	52,42	284,885	18,6
900	27,713	49,77	86,71	55,92	275,935	16,0
1000	32,733	50,64	92,00	59,26	267,001	13,9
1100	37,838	51,46	96,86	62,47	258,089	12,3
1200	43,024	52,25	101,38	65,52	248,998	10,8
1300	48,287	53,02	105,59	68,45	239,596	9,63
1400	53,627	53,77	109,55	71,24	230,724	8,61
1500	59,041	54,51	113,28	73,92	221,671	7,72
1600	64,529	55,25	116,82	76,49	212,671	6,94
1700	70,090	55,97	120,20	78,97	203,720	6,26
1800	75,724	56,69	123,42	81,35	194,815	5,65
1900	81,429	57,41	126,50	83,64	185,946	5,11
2000	87,206	58,12	129,46	85,86	177,113	4,63

$Zr_{0,9}Nb_{0,1}C_{0,09}N_{0,88}$

1	2	3	4	5	6	7
298,15	—	38,03	36,80	—	310,102	54,3
300	—	38,14	37,04	—	309,947	54,0
400	4,225	42,43	48,67	38,11	301,612	39,4
500	8,595	44,79	58,42	41,23	293,327	30,6
600	13,157	46,38	66,73	44,80	285,099	24,8
700	17,860	47,62	73,98	48,46	276,922	20,7
800	22,676	48,67	80,41	52,06	268,787	17,5
900	27,590	49,61	86,20	55,54	260,706	15,1
1000	32,594	50,47	91,47	58,87	252,604	13,2
1100	37,683	51,29	96,32	62,06	244,540	11,6
1200	42,852	52,08	100,82	65,11	236,316	10,3
1300	48,099	52,85	105,02	68,02	227,812	9,15
1400	53,423	53,61	108,96	70,80	219,785	8,20
1500	58,820	54,35	112,69	73,47	211,595	7,37
1600	64,292	55,08	116,22	76,04	203,455	6,64
1700	69,837	55,81	119,58	78,50	195,354	6,00
1800	75,454	56,53	122,79	80,87	187,295	5,43
1900	81,143	57,25	125,87	83,16	179,270	4,93

1	2	3	4	5	6	7
2000	86,903	57,96	128,82	85,37	171,276	4,47
			$Zr_{0,7}Nb_{0,3}C_{0,28}N_{0,66}$			
298,15	—	37,70	36,14	—	269,362	47,2
300	—	37,81	36,37	—	269,238	46,9
400	4,143	42,10	47,91	37,56	262,596	34,3
500	8,480	44,46	57,58	40,62	256,014	26,7
600	13,010	46,06	65,84	44,16	249,493	21,7
700	17,680	47,30	73,04	67,78	243,023	18,1
800	22,463	48,34	79,42	51,34	236,593	15,4
900	27,345	49,28	85,17	54,79	230,249	13,4
1000	32,316	50,15	90,41	58,09	223,809	11,7
1100	37,372	50,97	95,23	61,25	217,443	10,3
1200	42,509	51,76	99,70	64,27	210,952	9,18
1300	47,723	52,53	103,87	67,16	204,245	8,21
1400	53,014	53,28	107,79	69,93	197,907	7,38
1500	58,379	54,02	111,50	72,58	191,443	6,67
1600	63,818	54,76	115,01	75,12	185,021	6,04
1700	69,330	55,48	118,35	77,57	178,621	5,49
1800	74,914	56,20	121,54	79,92	172,257	5,00
1900	80,571	56,92	124,60	82,19	165,919	4,56
2000	86,298	57,63	127,54	84,39	159,603	4,17
			$Zr_{0,4}Nb_{0,6}C_{0,56}N_{0,38}$			
298,15	—	37,21	35,14	—	208,251	36,5
300	—	37,32	35,37	—	208,175	36,2
400	4,019	41,61	46,78	36,73	204,071	26,6
500	8,308	43,97	56,34	39,72	200,045	20,9
600	12,789	45,57	64,50	43,19	196,085	17,1
700	17,409	46,81	71,62	46,75	192,174	14,3
800	22,143	47,85	77,95	50,27	188,301	12,3
900	26,976	48,79	83,64	53,66	184,564	10,7
1000	31,899	49,66	88,82	56,92	180,617	9,43
1100	36,906	50,48	93,60	60,04	176,797	8,39
1200	41,993	51,27	98,02	63,03	172,907	7,53
1300	47,159	52,04	102,16	65,88	168,894	6,79
1400	52,400	52,79	106,04	68,61	165,091	6,16
1500	57,717	53,53	109,71	71,23	161,217	5,61
1600	63,107	54,27	113,19	73,75	157,371	5,14
1700	68,570	54,99	116,50	76,17	153,522	4,72
1800	74,105	55,71	119,66	78,50	149,701	4,34
1900	79,712	56,43	122,70	80,74	145,892	4,01
2000	85,391	57,14	125,61	82,91	142,095	3,71
			$Zr_{0,1}Nb_{0,9}C_{0,85}N_{0,09}$			
298,15	—	36,72	34,15	—	147,141	25,8
300	—	36,83	34,38	—	147,111	25,6

1	2	3	4	5	6	7
400	3,896	41,12	45,64	35,90	145,546	19,0
500	8,135	43,48	55,09	38,82	144,076	15,0
600	12,567	45,08	63,17	42,22	142,676	12,4
700	17,139	46,32	70,21	45,73	141,324	10,5
800	21,824	47,36	76,47	49,19	140,010	9,14
900	26,608	48,30	82,10	52,54	138,878	8,06
1000	31,482	49,17	87,24	55,75	137,425	7,18
1100	36,440	49,99	91,96	58,83	136,151	6,46
1200	41,478	50,78	96,35	61,78	134,862	5,87
1300	46,595	51,55	100,44	64,60	133,543	5,37
1400	51,787	52,30	104,29	67,30	132,275	4,93
1500	57,054	53,04	107,92	69,89	130,991	4,56
1600	62,396	53,78	111,37	72,37	129,722	4,23
1700	67,810	54,50	114,65	74,77	128,424	3,95
1800	73,296	55,22	117,79	77,07	127,145	3,69
1900	78,854	55,94	120,79	79,29	125,865	3,46
2000	84,484	56,65	123,68	81,44	124,585	3,25
			$NbC_{0,94}$			
298,15	—	36,56	33,82	—	126,771	—
300	—	36,67	34,05	—	126,756	—
400	3,855	40,96	45,26	35,62	126,037	—
500	8,078	43,32	54,67	38,52	125,420	—
600	12,493	44,91	62,72	41,90	124,873	—
700	17,049	46,15	69,74	45,39	124,375	—
800	21,718	47,20	75,97	48,83	123,913	—
900	26,485	48,14	81,59	52,16	123,650	—
1000	31,343	49,00	86,71	55,36	123,028	—
1100	36,284	49,82	91,42	58,43	122,603	—
1200	41,306	50,62	95,79	61,37	122,181	—
1300	46,407	51,38	99,87	64,17	121,760	—
1400	51,583	52,14	103,71	66,86	121,336	—
1500	56,834	52,88	107,33	69,44	120,915	—
1600	62,159	53,61	110,77	71,92	120,506	—
1700	67,556	54,34	114,04	74,30	120,068	—
1800	73,026	55,06	117,16	76,59	119,626	—
1900	78,568	55,78	120,16	78,81	119,190	—
2000	84,182	56,49	123,04	80,95	118,750	—

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Высокотемпературные карбиды /Под ред. *Самсонова Г.В.* — Киев: Наукова думка. — 1975. — С. 3–4.
2. *Швейкин Г.П., Любимов В.Д., Митрофанов Б.В.* и др. Новые безвольфрамовые твердые сплавы на основе карбонитрида титана. — Свердловск: РИСО УНЦ № 899 (в) НС 29 237, 1978.
3. Методы получения, свойства и применение нитридов /Под ред. *Самсонова Г.В.* и др. — Киев: Изд. ИПМ АН УССР, ОНТИ. — 1972. — С. 3–4.
4. *Киффер Р., Бенезовский Ф.* Твердые материалы. — М: Металлургия. — 1968. — 384 с.
5. *Косолапова Т.Я.* Карбиды. — М.: Металлургия. — 1968. — 299 с.
6. *Самсонов Г.В.* Нитриды. — Киев: Наукова думка. — 1969. — 304 с.
7. *Болгар А.С., Турчанин А.Г., Фесенко В.В.* Термодинамические свойства карбидов. — Киев: Наукова думка. — 1973. — 271 с.
8. *Болгар А.С., Литвиненко В.Ф.* Термодинамические свойства нитридов. — Киев: Наукова думка. — 1980. — 282 с.
9. *Стормс Э.* Тугоплавкие карбиды. — М.: Атомиздат. — 1970. — 304 с.
10. *Тот Л.* Карбиды и нитриды переходных металлов: Пер. с англ. — М.: Мир, 1974. — 294 с.
11. *Schick H.L.* Thermodynamics of certrin refractory compounds in 2 vol. — N.Y.: Acad. press. 1966. — V. 1. — 632 p.; V. 2 — 775 p.
12. *Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Шахов А.С.* Химическая термодинамика в цветной металлургии. (Т. 3.) — М.: Металлургиздат. — 1963. — 283 с.
13. *Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Горбов С.И.* Химическая термодинамика в цветной металлургии. (Т. 5.) — М.: Металлургия. — 1973. — 296 с.
14. *Корнилов А.Н., Зайкин И.Д., Скуратов С.М., Швейкин Г.П.* Стандартные теплоты образования карбидов ниобия из фазы NbC// ЖФХ. — 1966. — Т. 40. — Вып. 5. — С. 1070.
15. *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. — М.: Химия. — 1970. — 510 с.
16. *Розанфельд В.Р., Камышов В.М., Мень А.Н.* Полуэмпирический расчет некоторых свойств TiC_x// ЖФХ. — 1982. — Т. 52. — Вып. 11. — С. 2723–2726.
17. *Карапетьянц М.Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических величин. — М.: Наука. — 1965. — С. 5.
18. *Цхай В.А., Мокроносов В.С., Черняев В.С., Гельд П.В.* Теплоемкость карбидов ванадия и ниобия и их ИК-спектры поглощения// ЖНХ. — 1971. — Т. 16. — Вып. 3. — С. 611–616.
19. *Самсонов Г.В.* Проблема создания неорганических веществ и материалов с заданными свойствами// Конфигурационные представления электронного строения в физическом материаловедении. — Киев: Наукова думка. — 1977. — С. 5–15.
20. *Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф.* Электронная локализация в твердом теле. — М.: Наука. — 1976. — 338 с.
21. *Капица П.* Эксперимент, теория, практика. — М.: Наука. — 1974.
22. *Савицкий Е.М.* Проблема прогноза неорганических соединений с помощью ЭВМ// Вестн. АН СССР. — 1975. — № 1. — С. 33–42.
23. *Савицкий Е.М., Грибуля В.Б.* О прогнозировании фазовых диаграмм// Физико-химические исследования в металлургии и материаловедении с применением ЭВМ. — М.: 1974. — С. 200.
24. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/ Под. ред. *Глушко В.П.* и др. — М.: Наука. Т. I. — Кн. 1. — 1978. — 495 с.
25. *Гейдерих В.А.* Некоторые вопросы термодинамики сплавов// Термодинамические свойства интерметаллических фаз. — Ротапринт ИПМ АН УССР. — Киев. — 1982. — С. 3–13.

26. *Вонсовский С.В.* О многоэлектронной трактовке в квантовой теории кристаллов// Тр. ИФМ. — АН УССР. Вып. 5. — Киев: Изд. Ан УССР. — 1954.
27. *Кауфман Ф., Бернстейн Х.* Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ: Пер. с англ. — М.: Мир. — 1972.
28. *Воздвиженский В.М.* Статистический метод прогноза взаимодействия компонентов (прогноз по критериям) // Общие закономерности в построении диаграмм состояния металлических систем. — М.: Наука. — 1973.
29. *Воздвиженский В.М.* Прогноз двойных диаграмм состояния. — М.: Металлургия. — 1975. — 223 с.
30. *Приходько Э.В.* Система неполяризованных ионных радиусов и ее использование для электронного строения и свойств веществ. — Киев: Наукова думка. — 1973. — 62 с.
31. *Бескровный А.К.* Электронный механизм модифицирования и микролегирования сплавов// Изв. вузов. Черная металлургия. — 1973. — № 10. — С. 138–141.
32. *Мак-Вини Р., Сатклиф Б.* Квантовая механика молекул: Пер. с англ. — М.: Мир. — 1972.
33. *Дей К., Селбин Д.* Теоретическая неорганическая химия. — М.: Химия. — 1969.
34. *Левин А.А.* Введение в квантовую химию твердого тела. — М.: Химия. — 1974.
35. *Додель Р., Дюран Ф.* Локализованные и делокализованные орбитали, геминали, биорбитали и электронная структура молекул// Современная квантовая химия. Т. 2.: Пер. с фр. — М.: Мир. — 1968.
36. *Ляпин В.Г., Толпыго К.Б., Резник И.М., Шаталов В.М.* Некоторые вопросы многоэлектронной теории зонной структуры кристаллов с решеткой алмаза и сфалерита// Химическая связь в полупроводниках и полуметаллах. — Минск: Наука и техника. — 1972.
37. *Займан Дж.* Вычисление блоховских функций: Пер. с англ. — М.: Мир. — 1974.
38. *Hubbard J.* The approximate calculation of electronic band structure// Proc. Phys. Soc. — 1967. — V. 92. — p. 921.
39. *Hubbard J.* Electron correlation in narrow energy bands. IV. The atomic represantation// Proc. Roy. Soc. — 1965. — V. A228. — P. 542.
40. *Турчанин А.Г., Бабенко С.А., Екимов С.Е.* Установка для точного определения энтальпии твардых веществ при высоких температурах. Энтальпия вольфрама в интервале 400 . . . 1400 K// Теплофизика высоких температур. — 1980. — Т. 18. — № 5. — С. 995–1001.
41. *Фомичев Е.Н., Кандыба В.В., Кантор П.Б.* Калориметрическая установка для определения энтальпии и теплоемкости веществ// Измерительная техника. — 1962. — № 15. — С. 15.
42. *Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Чеховской В.Я.* Экспериментальное определение энтальпии корунда (Al_2O_3) при температурах от 500 до 2000 °С// Инженерно-физический журнал. — 961. — Т. 4. — № 2. — С. 3–17.
43. *Levinson L.S.* High temperatures drop calorimeter// Rev. scient. instrum. — 1962. — V. 33. — № 6. — P. 639.
44. *Глухих Л.К., Ефремова Р.И., Кускова М.В., Метизен Э.В.* Адиабатический калориметр для определения энтальпии и теплоемкости методом падающего тела// Исследования при высоких температурах. — Новосибирск: Наука. — 1966. — С. 75–88.
45. *Кинджери В.Д.* Измерения при высоких температурах. — М.: Металлургиздат. — 1963. — 466 с.
46. *Гусева Е.А., Болгар А.С., Гордиенко С.П.* и др. Определение энтальпии самосвязанного карбида кремния в интервале температур 1300 . . 2000 K// Теплофизика высоких температур. — 1966. — Т. 4. — № 5. — С. 649–652.
47. *Болгар А.С., Турчанин А.Г., Литвиненко В.Ф., Машницкий А.А.* Энтальпия и теплоемкость материала на основе нитрида бора и алюминия// Исследование нитридов. — Киев: ОНТИ ИПМ АН УССР. — 1975. — С. 23–27.

48. *Ландия Н.А., Чуприн А.А., Чачанидзе Г.Д.* Автоматическое регулирование температуры оболочки высокотемпературного адиабатического калориметра// Теплофизика высоких тампература. — 1965. — Т. 3. — С. 910–913.
49. *Иванов Д.Ю.* Терморагулятор высокой чувствительности// Изв. вузов. Приборостроение. — 1974. — Т. 27. — № 9. — С. 117.
50. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* Термохимия. Т. 2 — М.: Изд. МГУ. — 1966. — 434 с.
51. *Скуратов С.М., Горошко Н.Н.* Простая мостовая схема для измерения сопротивления платинового термометра// Измеритальная техника. — 1964. — Т. 6. — № 2. — С. 6.
52. *Попов М.М.* Термометрия и калориметрия. — М.: Изд. МГУ. — 1954. — 942 с.
53. *Терещенко Р.М., Терещак К.М., Чаплинский А.Б.* и др. Малогабаритная радиоаппаратура. — Киев: Наукова думка. — 1971. — 480 с.
54. *Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Чеховской В.Я., Петров В.А.* Термодинамические свойства вольфрама в интервале температур 0 . . . 3500 К// ЖФХ. — 1966. Т. 37. — Вып. 10. — С. 2249–2251.
55. *Чеховской В.Я., Шумяцкий Б.Я., Якимович К.А.* Экспериментальное исследование энтальпии вольфрама в интервале температур 350 . . . 2000 °С// Инженерно-физический фурнал. — 1962. — Т. 5. — № 10. — С. 13–18.
56. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* Термохимия. Т. 1. — М.: Изд. МГУ. — 1964.
57. *Турчанин А.Г., Орданьян С.С., Фесенко В.В.* Энтальпия и теплоемкость карбида ниобия в области гомогенности в интервале 1300 . . . 2500 К// Порошковая металлургия. — 1967. — № 9. — С. 23–27.
58. *Maier C.H., Kelley K.K.* An eguation for the repesatation of High-temperature heat content data// J. Amer. Chem. Soc. — 1932. — V. 54. — № 5. — P. 3243–3246.
59. *Levinson L.S.* Heat content of uranium dicarbide// J. Chem. Phys. — 1963. — V. 38. — № 9. — P. 2105.
60. *Levinson L.S.* High temparature heat content of tungstem and hafnium carbide// J. Chem. Phys. — 1964. — V. 40. — P. 1437.
61. *Levinson L.S.* High temperature heat contents of TiC and ZrC// J. Chem. Phys. — 1965. — V. 42. — № 8. — P. 2891–2892.
62. *Levinson L.S.* High temperature heat content of Niobium and tantalum carbide// J. Chem. Phys. — 1963. — V. 39. — № 6. — P. 1550.
63. Краткий справочник физико-химических величин/ Под ред. *Мищенко К.П. и Равделя А.А.* — Л.: Химия. — 1967. — 182 с.
64. *Турчанин А.Г., Фесенко В.В.* Энтальпия и теплоемкость карбида циркония в области гомогенности в интервале температур 1300 . . . 2500 К// Порошковая металлургия. — 1968. — № 1. — С. 88.
65. *Турчанин А.Г., Фесенко В.В.* Энтальпия и теплоемкость карбида титана в области гомогенности при тампературах 1300 . . . 2500 К// ЖФХ. — 1968. — Т. 42. — Вып. 4. — С. 1026–1028.
66. *Гусева Е.А., Турчанин А.Г., Морозов В.В., Болгар А.С., Фесенко В.В.* Экспериментальное исследование теплосодержания карбида гафния в области гомогенности при высоких температурах// ЖФХ. — 1971. — Т. 45. — Вып. 11. — С. 2948.
67. *Турчанин А.Г., Гусева Е.А., Морозов В.В.* и др. Энтальпия и теплоемкость нестехиометрических монокарбидов ванадия при высоких температурах// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1974. — Т. 10. — № 9. — С. 1619.
68. *Турчанин А.Г., Фесенко В.В.* О термодинамических характеристиках тугоплавких карбидов в области гомогенности// Порошковая металлургия. — 1969. — № 6. — С. 48.
69. *Турчанин А.Г.* Об энтальпиях образования тармических вакансий в кубических карбидах металлов// ЖФХ. — 1980. — Т. 54. — Вып. 11. — С. 2962.
70. *Крафтмахер Я.А.* Теплоемкость при высоких температурах и образование вакансий в тугоплавких металлах// Исследование при высоких температурах. — Новосибирск: Наука. — 1966. — С. 5–54.
71. *Чаховской В.Я.* Об одном эмпирическом уравнении для расчета энтальпии и теплоемкости некоторых твердых веществ// ЖФХ. — 1965. — Т. 39. — Вып. 12. — С. 2947.
72. *Болгар А.С., Литвиненко В.Ф.* и др. Высокотемпературные термодинамические характеристики мононитрида циркония в области гомогенности// Порошковая металлургия. — 1976. — № 11. — С. 48.
73. *Болгар А.С., Литвиненко В.Ф., Тимофеева И.И.* Термодинамические свойства и прочность химической связи мононитридов переходных металлов// Конфигурационные представления электронного строения в физическом материаловедении. — Киев: Наукова думка. — 1977. — С. 116–121.
74. *Литвиненко В.Ф.* Исследование термодинамических свойств нитридов переходных металлов IV–V групп в областях гомогенности при высоких тампературах.: Автореф. дис. . . . канд. хим. наук. — Киев. — 1980. — 24 с.
75. *Щиголев Б.М.* Математическая обработка наблюдений. — М.: Физматгиз, 1962. — 344 с.
76. *Турчанин А.Г.* Температурно-концентрационная зависимость энтальпии и теплоемкости карбида циркония в области гомоганности// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1981. — Т. 17. — № 2. — С. 262–264.
77. *Турчанин А.Г.* Уравнения температурно-концентрационной зависимости энтальпии и теппоемкости карбида ванадия в области гомогенности// Теппофизика высоких температур. — 1981. — Т. 18. — № 6. — С. 1311–1312.
78. *Турчанин А.Г.* Уравнения температурно-концентрационной зависимости энтальпии и теплоемкости карбиде ниобия в области гомогенности// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1982. — Т.18. — № 7. — С. 1140–1142.
79. *Турчанин А.Г., Бабенко С.А.* Зависимость энтальпии, теплоемкости и энтропии кубического карбонитрида титана от температуры и составе// Теплофизика высоких температур. — 1982. — Т. 20. — № 5. — С. 887–890.
80. *Батунер Л.М., Позин М.Е.* Математические методы в химической технике. — Л.: Физматгиз. — 1962. — 636 с.
81. *Kubaschewsky O., Evans E.L.* Metallurgical Thermochemistry. — L.–N.Y.: L. — A. Pergamon Press. — 1958.
82. *Турчанин А.Г., Бабенко С.А., Билык И.И.* Зависимость термодинамических свойств карбонитрида ниобия от температуры и состава// Теплофизика высоких температур. — 1984. — Т. 22. — № 1. — С. 179–181.
83. *Турчанин А.Г., Бабенко С.А., Билык И.И.* Зависимость термодинамических свойств карбонитридов циркония от температуры и состава в интервале 298 . . . 1500 К// ЖФХ. — 1984. — Т. 58. — № 7. — С. 1625–1629.
84. *Турчанин А.Г., Бабенко С.А., Билык И.И.* Зависимость термодинамических свойств карбонитридов титана от температуры и состава в интервале 298 . . . 1500 К// Изв. АН СССР. Неорг. матер. — 1984. — Т. 20. — № 9. — С. 1511–1514.
85. *Турчанин А.Г.* Термодинамика кубических тугоплавких карбонитридов переменного состава переходных металлов V группы в интервале 1200 . . . 2500 К// Изв. АН СССР. Неорг. матер. — 1986. — Т. 22. — № 1. — С. 59–62.
86. *Львовский Е.Н.* Статистические методы построения эмпирических формул. — М.: Высшая школа. — 1982. — 223 с.
87. *Корнилов А.Н.* Некоторые вопросы статистической обработки термодинамических данных. I. Ошибки интерполяции и экстраполяции линейной функции// ЖФХ. — 1967. — Т. 41. — № 12. — С. 3096–3101.
88. *Корнилов А.Н., Соколов В.А.* Некоторые вопросы статистической обработки термодинамических данных. II. Ошибки интерполяции и экстраполяции нелинейной функции// Там же. — С. 3102–3107.
89. *Ван-дер-Вандер Б.Л.* Математическая статистика: Пер. с англ. — М.: ИЛ. — 1960.

90. JANAF Thermochemical Tables. — 1965. — Pb 168370.
91. *Фесенко В.В., Турчанин А.Г., Гусева Е.А.* Термодинамические свойства карбида титана в области температур 0 . . . 3000 К. — ЖФХ. — 1971. — Т. 45. — Вып. 8. — С. 1966—1968.
92. *Турчанин А.Г., Гусева Е.А., Фесенко В.В.* Термодинамические свойства тугоплавких карбидов в интервале температур 0 . . . 3000 К. I. Карбид тантала// Порошковая металлургия. — 1971. — № 10. — С. 75—77.
93. *Турчанин А.Г., Гусева Е.А., Фесенко В.В.* Термодинамические свойства тугоплавких карбидов в интервале температур 0 . . . 3000 К. II. Карбид ниобия// Порошковая металлургия. — 1971. — № 11. — С. 45—47.
94. *Турчанин А.Г., Гусева Е.А., Фесенко В.В.* Термодинамические свойства тугоплавких карбидов в интервале температур 0 . . . 3000 К. III. Карбид циркония// Порошковая металлургия. — 1973. — № 3. — С. 47—50.
95. *Турчанин А.Г., Поляков А.Е.* Термодинамические свойства карбида гафния в интервале температур 0 . . . 3000 К// Изв. АН СССР. Неорг. матер. — 1982. — Т. 18. — № 3. — С. 404—406.
96. *Борн М., Хуен Кунь.* Динамическая теория кристаллических решеток: Пер. с англ. — М.: ИЛ. — 1958.
97. *Жданов Г.С.* Физика твердого тела. — М.: Изд. МГУ. — 1962. — 501 с.
98. *Kalley K.K.* Contribution to the Data on theoretical Metallurgy XI. Entropies of Inorganic Substances Revision (1948) of Data and Methods of Calculation. Burenu of Mines Bull 477. — Waschington. — 1950. — P. 147.
99. *Gopal E.S.* Spacific Heats at Low Temperatures. — L.: Heywood Books. — 1966.
100. *Базаров И.П.* Термодинамика. — М.: Физматгиз. — 1961. — 292 с.
101. *Hoch M.* The high temperature specific heat of bodycentred — cubic refractory metals// High Temparat. — High Press. — 1968. — V. 1. — № 5. — P. 531.
102. *Hoch M.* High temperature specific heat of refractory compounds// Rev. Int. Hautes Temper. et Refrackt. — 1970. — V. 4. — № 3. — P. 242—246.
103. *Hoch M.* High temparature specific heat of solids// High Temperat. — High Press. — 1972. — V. 4. — № 5. — P. 533—535.
104. *Фесенко В.В.* Влияние ангармонизма колебаний на теплоемкость металлов и сплавов при высоких температурах// Термодинамические свойства интерметаллических фаз. — Киев: — Ротапринт ИПМ АН УССР. - 1982. — С. 145—152.
105. *Бродский А.И.* Физическая химия. Т. 1 — М.—Л.: Госхимиздат. — 1948. — 488 с.
106. *Вейс Р.* Физика твердого тела. — М.: Атомиздат. — 1968.
107. *Мендельсон К.* Физика низких температур: Пер. с англ. — М.: ИЛ. — 1963. — 230 с.
108. *Тимофеева И.И., Клочков Л.А.* Изменение периодов решетки и статистических искажений в области гомогенности монокарбидов переходных металлов// Тугоплавкие карбиды. — Киев: Наукова думка. — 1970. — С. 143—147.
109. *Каген Д.Н.* Исследование термодинамических свойств веществ методами адиабатической келориметрии. — М.: ИВТ АН СССР. — 1982. — 148 с.
110. *Sandenav T.A., Storms E.K.* Heat capacities of $NbC_{0,702}$; $NbC_{0,825}$; $NbC_{0,980}$ end Nb_2C below 320 K// J. Phys. and Chem. Solids. — 1966. — V. 27. — № 1. — P. 217—218.
111. *Черняев В.С., Щетников Е.Н., Кренцис Р.П., Гельд П.В.* Влияние температуры и состава на некоторые термодинамические хереактеристики карбидов ванадия// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1967. — Т. 3. — № 5. — С. 789.
112. Термические константы веществ/ Под ред. *Глушко В.П., Медведева В.А., Бергмана Г.А.* и др. — М.: Изд. ВИНИТИ АН СССР. — 1974. — Вып. 7. — Ч. 1. — 344 с.
113. *Гельд П.В., Кусенко Ф.Г.* Теплосодержание и теплоемкость окислов и кербидов ниобия при высоких температурах// Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо. — 1960. — № 2. — С. 79—86.
114. *Rossini E.D., Wagman D.D Evans W.H., Lewine S., Jaffel I.* Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties Circ. 500// Nat. Bur. Stand. Waschington, D.C. 1952.

115. *Ганенко В.Е., Березовский Г.А., Нешпор В.С., Климашин Г.И.* Низкотемпературная теплоемкость карбидов титана составов, близких к стехиометрическому// Работы по физике твердого тела. — Новосибирск: Наука. — 1968. — С. 127—133.
116. *Chang Y.A., Toht L.E., Tyan Y.S.* On the Elastic and Thermodynamic Properties of Transition Metal Carbides// Met. Trans. — 1971. — V. 2. — № 1. — P. 315—320.
117. *Naylor B.F.* High-Temperatures Heat Contents of Titanium Carbide and Titanium Nitride// J. Amer. Chem. Soc. — 1946. — V. 68. — № 3. — P. 370.
118. *Фесенко В.В., Турчанин А.Г.* Термодинамические свойства карбида титана пераменного состава при высоких тампературах// Тугоплавкие карбиды. — Киев: Наукова думка. — 1970. — С. 200—204.
119. *Черняев В.С., Гельд П.В., Швейкин Г.П.* Теплоемкость оксикарбидов титана при низких температурах// Физические свойства металлов и сплавов/ Тр. УПИ.— 1970. — Вып. — № 186. — С. 205.
120. *Humphrey G.L.* The heats of combustion and formation of titanium nitride (TiN) and titanium carbide (TiC)// J. Amer. Chem. Soc. — 1951. — V. 73. — № 10. — P. 2261—2263.
121. *Lowell C.E., Williams W.S.* High-Temperature Calorimeter for the Determination of Heats of Formation of Refractory Compounds// Rev. Sci. Instr. — 1961. — V. 34.— № 10. — P. 1120—1123.
122. *Морозова М.П., Хрипун М.К., Ария С.М.* Энтальпия образования карбидов и оксикарбидов титана// ЖФХ. — 1962. — Т. 32. — № 7. — С. 2072—2076.
123. *Куцев В.С., Ормонт Б.Ф.* Исследование равновесия в реакции восстановления TiO_2 углеродом при высоких температурах// ЖФХ. — 1957. — Т. 31. — Вып. 8 — С. 1866.
124. *Chupka W., Berkowitz I., Giese C.* Thermodynamic studies of some gaseons metallic carbides// J. Phys. Chem. — 1958. — V. 62. — № 5. — P. 611—614.
125. *Hultdren R., Desai P.D., Hawkins D.T.* et al. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys// Metals Park: Amer. Soc. for Metals. — 1973. — 1435p. Soc. for Metals — 1973. — 1435 p.
126. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник/ Под общ. ред. *Глушко В.П.* и др. Т. IV. Кн. 2.— М.: Наука. — 1982. — 559 с.
127. *Букатов В.Г., Князев В.И., Коростин О.С., Баранов В.М.* Температурная зависимость модуля Юнга, металлоподобных карбидов// Изв. АН СССР. Неорг. матер. — 1975. — Т. II. — № 2. — С. 367.
128. *Баранов В.М., Князев В.И., Коростин О.С.* Температурные зависимости констант упругости нестехиометрических карбидов циркония// Проблемы прочности. — 1973. — № 9. — С. 45—47.
129. *Баранов В.М., Князев В.И., Коростин О.С.* Упругие свойства нестехиометрических карбидов ниобия в интервале 20 . . . 2000 К// Изв. АН СССР. Неорг. матер.— 1975. — Т. II. — № 3. — С. 442.
130. *Kaufman L., Glogherti E.* Metallurgy at high pressures and temperatures. — N.Y. — 1964. — 332 p.
131. *Hall A.R.* Elastic modul and internal friction of some urenium. ceramics// J. Nucl. Mater. — 1970. — V. 38. — № 3. — P. 314—323.
132. Термодинамические своиства индивидуальных веществ: Справочник/ Под общ. ред. *Глушко В.П.* и др. Т. II. Кн. 2. — М.: Наука. — 1979. — 340 с.
133. *Costa P., Conte R.R.*// Compounds of interest in Nuclear Reactor Technology/ Ed *J.T.Waber, P.Chiotti* and *W.N.Miner.* Inst. Metals Div., Spec. Rep. № 13. Edwards, Ann Arbor, Michigan, 1964. — P. 29.
134. *Петрова И.И., Чеховской В.Я.* Использование мини-ЭВМ в исследовании теплоемкости тугоплавких соединений импульсным методом// Теплофизика высоких температур. — 1980. — Т. 19. — № 3. — С. 603—607.

135. *Westrum E.F., Ir, Feic G.* Zirconium Carbide: Specific heat and thermodynamic properties below 5—350 K// J. Chem. Eng. — 1963. — V. 8. — № 2. — P. 176—178.
136. *Болгар А.С., Гусева Е.А., Фесенко В.В.* Термодинамические свойства карбидов циркония и гафния в интервале 298 . . . 2500 K// Порошковая металлургия. — 1967. — № 1. — С. 48.
137. *Мебед М.М., Юрчак Р.П., Королев Л.А.* Теплофизические свойства карбида циркония в области высоких температур// Теплофизика высоких температур. — 1973. — Т. II. — Вып. 2. — С. 427—429.
138. *Sheindlin A.E., Chekhovskoy V.Ya., Spil'rain E.E.* Research on thermophysical properties of solids at high temperatures at the Institute for High Temperatures of the USSR Academy of Sciences// High. Temp. — High Press. — 1970. — № 2. № 1, P. 1.
139. *Петрова И.И., Чеховской В.Я.* Определение истинной теплоемкости карбидов циркония, ниобия и тантала импульсным методом// Теплофизика высоких температур. — 1978. — Т. 16. — № 6. — С. 1226—1231.
140. *Кириллин В.А., Шейндлин А.Е.* Исследование термодинамических свойств веществ. — М.—Л.: Изд. ГЭИ. — 1963.
141. *Baker F.B., Storms E.K., Holley C.E.* Entalpy of Formation of Zirconium Carbide// J. Chem. and Engn. — 1969. — V. 14. — № 2. — P. 244—246.
142. *Корнилов А.Н., Чеповская Н.В., Желанкин В.И.* Теплота образования карбидов циркония// ЖФХ. — 1975. — Т. 49. — № 5. — С. 1341.
143. *Куцев В.С., Ормонт Б.Ф., Эппельбаум В.А.* Исследование равновесия в системе ZrO_2 — C при высоких температурах// ДАН СССР. — 1955. — Т. 104. — № 4. — С. 567—570.
144. *Mah A.D., Boyle B.I.* Heats of Formation of Niobium Carbide and Zirconium Carbide from Combustion Caorimetry// J. Phys. Chem. — 1955. — V. 77. — P. 6512.
145. *Mah A.D.*// Rept Investig. Bur. Mines. U.S. Dert Jnterior № 6518, 1964.
146. *Турчанин А.Г., Фесенко В.В.* Термодинамические свойства тугоплавких карбидов в области гомогенности при высоких температурах// Теплофизические свойства твердых веществ. — М.: Наука. — 1971. — С. 158—163.
147. *Гельд П.В., Любимов В.Д.* Диффузия ниобия и углерода в ниобии и его карбидах// Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо. — 1961. — № 6. — С. 119.
148. *Fries R.I.* Vaporization Behavior of Niobium Carbide// J. Chem. Phys. — 1962. — V. 37. № 2. — P. 320—327.
149. *Нечаев Ю.С.* К вопросу об изучении вакансий методом теплоемкости// Изв. вузов. Черная металлургия. — 1970. — № 4. — С. 138.
150. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник/ Под ред. *Зефирова А.П.* — М.: Атомиздат. — 1965. — 460 с.
151. *Турчанин А.Г.* Термодинамика кубических тугоплавких карбидов переменного состава переходных металлов IV группы в интервале 1200 . . . 2500 K// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1986. — Т. 22. — № 8. — С. 1299—1302.
152. *Ивановский А.Л., Губанов В.А., Курмаев Э.З., Швейкин Г.П.* Электронное строение и химическая связь в нестехиометрических тугоплавких соединениях на основе переходных металлов IVa, Va подгрупп// Успехи химии. — 1983. — Т. 52. — Вып. 5. — С. 705—732.
153. *Kornilov A.N., Chelovskaje N.V., Zhelankin V.I., Shveikin G.P. (Корнилов А.Н., Чеповская Н.В., Желанкин В.И., Швейкин Г.П.)* Entalpies of formation of hafnium carbides// — J. Chem. Thermodyn. — 1977. — V. 9. — P. 629—642.
154. *Чеповская Н.В., Корнилов А.Н., Желанкин В.И., Швейкин Г.П.* Теплота образования карбидов гафния// Шестая Всесоюз. конф. по калориметрии. — Тбилиси: Мецниереба. — С. 34—38.
155. *Mah A.D.*// Rept. Investig Bur. Mines U.S. Dept. Interior № 6519. — 1964.

156. *Желанкин В.И., Куцев В.С.* Зависимость теплот образования карбида гафния от состава// ЖФХ. — 1964. — Т. 38. — Вып. 3. — С. 562.
157. *Желанкин В.И., Куцев В.С., Ормонт Б.Ф.* Исследование равновесия в реакции восстановления HfO_2 углеродом при высоких температурах// ЖФХ. — 1961. — Т. 35. — Вып. 11. — С. 2608—2010.
158. *Самсонов Г.В., Виницкий И.М.* Тугоплавкие соединения. — М.: Металлургия. — 1976. — 558 с.
159. *Турчанин А.Г.* Уравнения температурно-концентрационной зависимости энтальпии и теплоемкости карбида гафния в области гомогенности// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1985. — Т. 20. — № 5. — С. 851—853.
160. *Schomate C.H., Kelley K.K.* Heat Capecities at Low Temperatures and Entropies of Vanadium Carbide and Vanadium Nitride// J. Amer. Chem. Soc. — 1949. — V. 71. — P. 314.
161. *King E.G.* High Temperature Heat Contens of Vanadium Carbide and Vanadium Nitride// J. Amer. Chem. Soc. — 1949. — V. 71. — P. 316.
162. *Волкова Н.М., Гельд П.В.* Температурные зависимости энтальпии карбидов ванадия// Тр. Ин-та химии УФАН СССР. — Свердловск. — 1967. — Вып. 14. — С. 41—46.
163. *Черняев В.С., Петун С.М., Швейкин Г.Г.* Теплосодержание кубических карбидов и окислов ванадия при высоких температурах// Физические свойства металлов и сплавов/ Тр. УПИ. — Сб. № 186. — Свердловск. — 1970. — С. 167.
164. *Турчанин А.Г., Гусева Е.А., Морозов В.В.* и др. Термодинамические свойства нестехиометрических карбидов ванадия при высоких температурах// Теплофизические свойства твердых веществ. — М.: Наука. — 1973. — С. 147—151.
165. *Волкова Н.М., Алямовский С.И., Гельд П.В.* О концентрационных пределах устойчивости карбида ванадия при 1800 °С// Изв. АН СССР, ОТН. Металлургия и топливо. — 1963. — № 5. — С. 134—140.
166. Термические константы веществ/ Под ред. *Глушко В.П., Медведева В.А., Бергмана Г.А.* и др. — М.: Изд. ВИНИТИ АН СССР. — 1974. — Ч.II. — Вып. 7.
167. *Волкова Н.М., Гельд П.В.* Теплоты образования кубических карбидов ванадия// Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1963. — № 5. — С. 89—94.
168. *Волкова Н.М., Гельд П.В.* Энтальпия образования низших карбидов ванадия// Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1965. — Т. 8. — № 3. — С. 77—81.
169. *Kelley K.K., Naylor B.F., Shomate C.H.*// U.S. Bur. Mines Tech. paper., 686. — Waschington. — 1946.
170. *Pankratz L.B., Weller W.W., Kelley K.K.* Thermodynamic data for columbium (niobium) carbide. Rept. Investig Bur. Mines, U.S. Dept. Interior, 6446, 1964.
171. *Кантор П.Б., Фомичев Е.Н.* Энтальпия и теплоемкость карбидов ниобия и циркония в интервале температур 500 . . . 2400 K// Теплофизика высоких температур. — 1968. — № 1. — С. 48—51.
172. *Шейндлин А.Е., Белевич И.С., Кожевников И.Г.* Исследование энтальпии и теплоемкости материалов на основе карбида ниобия при высоких температурах// Теплофизика высоких температур. — 1973. — Т. II. — № 1. — С. 88—92.
173. *Петрова И.И., Чеховской В.Я.* Использование мини-ЭВМ в исследованиях теплоемкости тугоплавких соединений импульсным методом// Теплофизика высоких температур. — 1981. — Т. 19. — № 3. — С. 603—607.
174. *Корнилов А.Н., Леонидов В.Я., Скуратов С.М.* Стандартные теплоты образования высших карбидов ниобия и тантала// Вестн. МГУ. Химия. — 1962. — № 6. — С. 48—50.
175. *Meh A.D., Boyle B.G.* Heats of formation of Niobium Carbide and Zirconium Carbide from Combustion Caiorimetry// J. Am. Chem. Soc. — 1955. — V. 77. — № 24. — P. 6512—6513.
176. *Huber E.A., Head E.L., Holley C.E.* et al. The heats of combustion of niobium carbides// J. Phys. Chem. — 1961. — V. 65. — № 10. — P. 1846—1849.

177. *Кусенко Ф.Г., Гельд П.В.* Теплоты образования окислов и карбидов ниобия// Изв. СО АН СССР. – 1960. – № 2. – С. 46–52.
178. *Toth L.E., Ichikawa M., Cheng Y.A.* Low Temperature Heat Capacities of Superconducting Niobium and Tantalum Carbides// Acta Met. – 1968. – V. 16. – № 9. – P. 1183–1187.
179. *Kelley K.K.* The Specific Heats at Low Temperatures of Tantalum Oxide and Tantalum Carbide// J. Amer. Chem. Soc. – 1940. – V. 62. – P. 818.
180. *Болгар А.С., Гусева Е.А., Горбатюк В.А., Фесенко В.В.* Теплосодержание и теплоемкость карбида тантала в области гомоганности// Порошковея металлургия. – 1968. – № 4. – С. 60–62.
181. *Цхей В.А., Гельд П.В.* Экренирование *Me–Me* связей и его влияние на физико-химические свойства карбидов, нитридов и оксидов переходных металлов со структурой типа NaCl. – Свердловск, 1984. – 81 с. – Препринт Ин-та химии УНЦ АН СССР и Рисо УНЦ АН СССР.
182. *Смирнове В.И., Ормонт Б.Ф.* Зависимость теплот и свободных энергий образования карбидов тантала от фазового и химического состава// ДАН СССР. – 1955. – Т. 100. – № 1. – С. 127.
183. *Смирнове В.И., Ормонт Б.Ф.* Граница гомогенности и зависимость термодинамических и некоторых других свойств карбидных фаз тантала от их состава и строения// ЖФХ. – 1956. – Т. 30. – Вып. 6. – С. 1327–1342.
184. *Коршун М.О., Гельман Н.Э.* Новые методы элементарного микроанализа. – М.–Л.: Госхимиздат. – 1949.
185. *Корнилов А.Н., Зайкин И.Д., Скуратов С.М.* и др. Стандертные теплоты образования карбидов тантела из фазы TaC// ЖФХ. – 1967. – Т. 40. – Вып. 2. – С. 346.
186. *Huber E.J., Head E.L., Holley C.E., Bownen A.L.* Heat Formatoin of Tantalum Carbide// J. Phys. Chem. – 1963. – V. 67. – № 4. – P. 793–796.
187. *Шейндлин А.Е., Белевич И.С., Кожевников И.Г.* Энтальпия и теплоемкость карбида тантала в интервале тампература от 273 до 3600 К// Теплофизика высоких температур. – 1972. – Т. 10. – № 3. – С. 650–651.
188. *Огородников В.В., Роговой Ю.И.* Точечные дефекты в кубических монокарбидах// Карбиды и сплавы на их основе. – Киев: Наукова думка. – 1976. – С. 129–137.
189. *Shomate C.H.* Specific heats at low temperatures of TiO, TiO_3, Ti_3O_5 and TiN// J. Amer. Chem. Soc. – 1946. – V. 68. – № 2. – P. 310–312.
190. *Setoh S.* The specific heats of berillium nitride phosphorus nitride and titanium nitride// Sci. Pap. Inst. Phys. and Chem. Res. – Tokyo. – 1938. – V. 34. – № 810. – P. 888–896.
191. *Neel D.S., Pears C.D., Oglesby S.* The thermal properties of thirteen solid materials to 5000 ^oF or their destruction temperatures. – Birmingam: South. res. inst. – 1962. – 46 p. (Techn. doc. rep. WADD–TR–60–924).
192. *Barriault R.J., Bender S.L., Dreikorn R.E.* et al. Thermodynamics of certain refrectory compounds. Part. 1. Literature search, computations and preliminary studies. – Wilmington: Arvo Corp. – 1962. – 404 p. (Techn. doc. rep. ASD–TR–61–260).
193. *Kelley K.K., King E.G.*// U.S. Bur. Mines Bull. – Wachington. – 1961. – № 562.
194. *Ария С.М., Морозова М.П., Хернбург М.М.* Энтальпия образования и теплосодержания нитридов титана// Исследования в области новых материалов. – Киев: Наукова думка. – 1968. – С. 130–133.
195. *Литвиненко В.Ф., Дьякова Н.В., Шведове Л.К.* Энтальпия и теплоемкость нитрида титана в области гомогенности// Исследовение в области новых материалов. – Киев: ИПМ АН УССР. – 1977. – С. 181–186.
196. *Neuman B., Kröger C., Kunz H.* Die Bildungswärmen der Nitride. V. Die Verbrennungwärmen einiger Metalle und Metallnitride// Z. anorg. und allg. Chem. – 1934. – V. 218. – № 4. – S. 379–401.

197. *Морозова М.П., Хернбург М.М.* Энтальпия образования нитридов титана в зависимости от их состава// ЖФХ. – 1966. – Т. 40. – № 5. – С. 1125–1128.
198. *Гельбрайх Э.И., Ария С.М.* Энтальпия образования некоторых металлоподобных соединений титана и циркония// ЖФХ. – 1970. – Т. 44. – № 11. – С. 2773–2775.
199. *Морозова М.П., Гельбрайх Э.И., Смирнов В.А.* Энтальпия образования оксинитридов титана// Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1968. – Т. 4. – № 4. – С. 523–526.
200. *Болгар А.С., Гордиенко С.П., Гусева Е.А.* и др. Комплексное исследование теплофизических свойств тугоплавких веществ// Теплофизические свойства твердых веществ. – М.: Наука. – 1973. – С. 135–141.
201. *Турчанин А.Г., Бабенко С.А., Билык И.И.* Энтальпия, теплоемкость и энтропия кубических карбонитридов ванадия в интервеле 298 . . . 1500 К// ЖФХ. – 1983. – Т. 57. – № 2. – С. 319–322.
202. *Турчанин А.Г., Бабенко С.А., Полищук В.С.* Энтальпия и теплоемкость кубических карбонитридов титана в интервеле 298 . . . 1500 К// ЖФХ. – 1982. – Т. 54. – Вып. 1. – С. 41–44.
203. Излучательные свойства твердых материалов: Справочник/ под ред. *Шейндлина А.Е.* – М.: Энергия. – 1974. – 470 с.
204. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник/ Под ред. *Глушко В.П.* и др. Т. 1. – Кн. 2. – М.: Наука. – 1978. – 326 с.
205. *Todd S.S.* Heat capecities at low temperatures and entropies of zirconium, zirconium nitride and zirconium tetrachloride// J. Amer. Chem. Soc. – 1950. – V. 72. – №13. – P. 2914–2915.
206. *Coughlin I.P., King E.G.* High-temperature heat contents of some zirconium containing substandes// J. Amer. Chem. Soc. – 1950. – V. 72. – № 10. – P. 2262–2265.
207. *Hedge I.C., Kostenco C., Leng I.I.* Thermal properties of refractory alloys. – Chicago: Illinois inst. technol. – 1963. – 128 p. (Techn. doc. rep. ASD–TDR–63–597).
208. *Болгар А.С., Литвиненко В.Ф., Кижикине Л.А.* и др. Высокотемпературные термодинамические характеристики мононитрида циркония в области гомогенности// Порошковая металлургия. – 1976. – № 11. – С. 48–53.
209. *Литвиненко В.Ф., Болгар А.С., Кижикина Л.А.* и др. Термодинамические свойства нитриде циркония в области гомогенности// Электронное строение и физико-химические свойства сплавов и соединений на основе переходных металлов. – Киев: ИПМ АН УССР. – 1976. – С. 168–172.
210. *Meh A.D., Gellert N.L.* Heats of formation of niobium nitride, tantalum nitride and zirconium nitride from combustion calorimetry// J. Amer. Chem. Soc. – 1956. – V. 78. – № 14. – P. 3261–3263.
211. *Смагина Е.И., Куцев В.С., Ормонт Б.Ф.* Зависимость теплот и свободных энергий образования нитридов циркония от состава и строения// ДАН СССР. – 1957. – Т. 115. – № 2. – С. 354–357.
212. *Гальбрайх Э.И., Кулик О.И., Кузнецов А.А.* и др. Энтальпия образования твердого раствора азота в α-цирконии и нитрида циркония в области гомогенности// Порошковая металлургия. – 1970. – № 9. – С. 62–65.
213. *Немошкаленко В.В., Киндрат М.М., Кривицкий В.П.* и др. Рентгановские эмиссионные и фотоэлектронные спектры и природа связи в карбидех и нитридах титана// Металлофизика. – 1981. – Т. 3. – № 3. – С. 37–43.
214. *Jvanovskii A.L., Gubenov V.A., Kurmaev E.Z.* et al. Interpelation of ESCA spectra for non-stoichiometric titanium carbides on the basis of MO LCAO calculation// Electron Spectroscopy and Related Phenamena. – 1979. – V. 16. – № 6. – P. 415–423.
215. *Турчанин А.Г., Бебенко С.А.* Термодинамические свойства ZrC_xN_{1-x} при

298 . . . 1500 K// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1985. – Т. 21. – № 8. – С. 1325–1328.
216. *Kelley K.K.* Contributions to the data on theoretical metallurgy. V. 13. High temperature heat-content heat-capacity, and entropy data for elements and inorganic compounds: Bur. Mines Bull. 584. – Washington: Gow. print. off. – 1962. – 232 p.
217. *Литвиненко В.Ф., Болгар А.С., Кулик О.П., Хорпяков О.Т.* Высокотемпературная энтальпия и теплоемкость мононитридов гафния// Первая Урал. конф. Высокотемп. физ. химия, март 1975 г.: Тез. докл. – Свердловск. – 1975. – С. 13–14.
218. *Олейник Б.Н.* Точная калориметрия. – М.: Изд. стандартов. – 1973. – 208 с.
219. *Humphrey G.L.* Heats of formation of hafnium oxide and hafnium nitride// J. Amer. Chem. Soc. – 1953. – V. 75. – № 12. – P. 2806–2807.
220. *Соколов В.А., Банашек Е.И., Рубинчик С.М.* Энтельпия корунда в интервале 673 . . . 13300 К// ЖНХ. – 1963. – Т. 8. – № 9. – С.2017.
221. *Банешек Е.И., Соколов В.А., Рубинчик С.М., Фомин А.И.* Измерение энтальпии корунда от 1290 до 1673 К// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1965. – Т. 1. – № 5.
222. *Турчанин А.Г., Бабенко С.А., Митрофанов Б.В., Ивенко Н.В.* Термодинамические свойства оксикарбонитридов гафния в интервале 298 . . . 1500 К// ЖФХ. – 1985. – Т. 59. – Вып. 7. – С. 1847 – 1849.
223. *Турчанин А.Г., Екимов С.Е., Бебенко С.А., Билык И.И.* Энтальпия, теплоемкость и энтропия карбонитридов циркония в интервале температур 298 . . . 1500 К// VII Всесоюз. конф. по теплофизическим свойствам веществ: Тез. докл. – М.: Изд-во АН СССР. – 1982. – С. 235–237.
224. *Satoh S.* The heat of formation and specific heat of vanadium nitride// Sci. Pap. Inst. Phys and Chem. Res. – 1938. – V. 34. – № 759. – P. 241–250.
225. *Johanson L.I., Hagstrom A.L., Jacobson B.E., Hagstrom S.B.* ESCA studies of Core level shifts and valence Bond structure carbides// J. Elektron Spectroscopy and Relatad Phenomens. – 1977. – V. 10. – № 1. – P. 259–271.
226. *Литвиненко В.Ф., Болгар А.С., Касьян В.И.* и др. Энтальпия и теплоемкость нитрида ванадия в области гомоганности// Всесоюз. науч.-техн. совещ. по термодинамике метал. сплавов, 6 . . . 8 окт., 1976 г.: Тез. докл. – Минск. – 1976. – С. 145.
227. *Болгер А.С., Литвиненко В.Ф., Турчанин А.Г., Машницкий А.А.* Энтальпия и теплоемкость материала на основе нитридов бора и алюминия// Исследование нитридов. – Киев: ИПМ АН УССР. – 1975. – С. 83–87.
228. *Mah A.D.* Heats and free energies of formation of vanadium nitride and vanadium carbide// Rept. Investig Bur. Nines U.S. Dept Interior № 6177. – 1963. – 8 p.
229. *Болгар А.С., Муратов В.Б., Блиндер А.В., Клочков Л.А.* Термодинамические свойства карбида тантала в области гомогенности// Карбиды и материалы на их основе. – Киев: ИПМ АН УССР. – 1983. – С. 82–85.
230. *Armstrong G.T.* The low temperatura heat capecity of columbium nitride// J. Amer. Chem. Soc. – 1949. – V. 71. – № 11. – P. 3583–3587.
231. *Пеуков Е.И., Стрелков П.Г., Палицын В.А., Мороз Э.М.* Теплоемкость при низких темперетурах, абсолютная энтропия и энтальпия при стандартных условиях нитрида ниобия// ЖФХ. – 1969. – Т. 43. – № 10. – С. 2607–2609.
232. *Satoh S., Sogabe T.* The specific heats of copper nitride, niobium nitride, sodium azide and the atomic heat of nitrogen// Sci. Pap. Inst. Phys and Chem. Res. – 1941. – V. 38. – № 1005. – P. 174–182.
233. *Brauer G., Iander I.* Die Nitride des Niobs// Z. anorg. und allg. Chem. – 1952. – Bd 270. – № 3. – S. 160–178.
234. *Турчанин А.Г., Бабенко С.А., Билык И.И.* Энтальпия, теплоемкость и энтропия кубических карбонитридов ниобия в интервале 298 . . . 1500 К// ЖФХ. – 1982. – Т. 56. – № 8. – С. 1897 – 1900.

235. *Турчанин А.Г., Бабенко С.А.* Термодинамика соединений переменного состава в системе NbC_xN_{1-x} в интервале 298 . . . 1500 К// Материалы науч.-техн. конф. Новомосковского филиала МХТИ. – Новомосковск, 6–11 февраля 1984 г. – В 4-х частях. Ч. 1. – С. 129–132. – Деп. в ВИНИТИ 28 ноября 1984 г., № 7579–84.
236. *Митрофанов Б.В., Ивенко Н.В., Швейкин Г.П.* Влияние связанного кислорода на физико-механические свойства карбида и карбонитрида титана и твердых сплавов на их основе// Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1981. – Т. 17. – № 4. – С. 640–643.
237. *Турчанин А.Г., Митрофанов Б.В., Ивенко Н.В., Бабенко С.А.* Влияние связанного кислорода на энтальпию и теплоемкость в интервале 298 . . . 1500 К// ЖФХ. – 1984. – Т. 58. – Вып. 12. – С. 2933–2936.
238. *Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия. – 1968. – 470 с.
239. *Bitner H., Goretzki H., Benesovsky F., Nowotny H.* Uber einige Monocarbid. – Mononitrid – Systeme und deren magneti – schen Eigenschaften – Monatsch.// Chem. – 1963. – Bd 94. – № 3. – S. 518–525.
240. *Гусев А.И., Швейкин Г.П.* Образование твердых растворов изоморфными карбидами, нитридами, окислами и боридеми переходных металлов IV и V групп// Изд-во АН СССР. Неорг. матер. – 1974. – Т. 10. – № 12. – С. 2144–2147.
241. *Гусев А.И., Швейкин Г.П.* Энергия упругой деформации кристаллической решетки при образовании твердых растворов карбидов и нитридов переходных металлов// Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1976. – Т. 12. – № 9. – С. 1565–1568.
242. *Гусев А.И., Дубровская Л.Б., Швейкин Г.П.* Магнитная восприимчивость и электросопротивление твердых растворов ZrN–NbC// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1975. – Т. II. – № 6. – С. 1147–1148.
243. *Гусев А.И.* Влияние дефектности структуры на характер взаимной растворимости тугоплавких соединений переменного состава// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1983. – Т. 19. – № 8. – С. 1319–1324.
244. *Родигина Э.Н., Гомельский К.З.* Теплосодержание α- модификации окиси алюминия (корунда) при высоких температурах// ЖФХ. – 1955. – Т. 29. – Вып. 6. – С. 1105–1112.
245. *Ерофеева М.С., Лукиных Н.Д., Ария С.М.* Теплосодержание некоторых окислов титана при высоких температурах// ЖФХ. – 1961. – Т. 35. – Вып. 4. – С. 772.
246. *Жаркова Л.А., Резухина Т.Н.* Теплоемкость вольфраматов свинца и кадмия при высоких температурах// ЖФХ. – 1957. – Т. 31 – Вып. 10. – С. 2278–2280.
247. *Гомельский К.З.* Энтальпия корунда в интервале температур от 100 до 900 °С// ЖФХ. – 1958. – Т. 32. – вып. 8. – С. 1859–1862.
248. *Скуратов С.М., Лапушкин С.А.* Теплоемкость галидных солей KCl, KBr, KI при высоких температурах// ЖФХ. – 1951. – Т. 21. – Вып. 12. – С. 2217–2220.
249. *Чеховской В.Я.* Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. – М.: Изд. ИВТАН. – 1979. – № 6 (20).
250. *Войтович Р.Ф., Пугач Э.А.* Высокотемпературное окисление карбидов переходных металлов IV . . . VI групп// Высокотемпературные карбиды. – Киев: Наукова думка. – 1975. – С. 143–155.
251. *Билык И.И.* Исследование условий получения и свойств карбонитридов переходных металлов и твердых сплавов на основе карбонитридов титана: Автореф. дис. . . . канд. техн. наук. – Киев. – 1972. – 27 с.
252. *Войтович Р.Ф.* Тугоплавкие соединения (Термодинамические характеристики). – Киев: Наукова думка. – 1971. – 220 с.
253. *Жиляев В.А., Швейкин Г.П., Алямовский С.М.* и др. Кинетика высокотемпе-

ратурного окисления карбонитридов титана на воздухе// Изв. АН СССР. Неорг. матер. — 1975. — Т. 11. — № 2. — С. 230—235.
254. *Magnus A., Lindemann F.A.* Uber abhandigkeit der spezifischen Warme fester Kopfer von der Temperetur// Z. Electrochem. — 1910. — Bd 16. — № 8. — S. 269—272.
255. *Цагарейшвили Д.Ш.* Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. — Тбилиси: Мецниереба. — 1977. — 263 с.
256. *Маделунг О.* Теория твердого тела. — М.: Наука. — 1980. — 416 с.
257. *Голутвин Ю.М.* Теплоты образования и типы химической связи в кристаллах. — М.: Изд-во АН СССР. — 1962. — С. 56—60.
258. *Путилов К.А.* Термодинамика. — М.: Наука. — 1971.
259. *Кубо Р.* Термодинамика: Пер. с англ. — М.: Мир. — 1966.
260. *Мюнстер А.* Химическая термодинамика: Пер. с англ. — М.: Мир. — 1971.
261. *Самсонов Г.В.* Влияние дафектности углеродной подрешетки на свойства тугоплавких карбидов переходных металлов// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1973. — № 9. — С. 2144.
262. *Гельд П.В.* Электронновалентная модель тугоплавких карбидов и нитридов. — М.: Мир. — 1974. — С. 264—290.
263. *Самсонов Г.В., Виницкий И.М.* О природе химической связи в карбидах, нитридах и окислах переходных металлов со структурой NaCl// Кристаллохимия тугоплавких соединений. — Киев: Наукова думка. — 1972. — С. 28—36.
264. *Жиляев В.А.* О характере межатомных взаимодействий в карбидах со структурой NaCl// Кербиды и материалы на их основе. — Киев: ИПМ АН УССР. — 1983. — С. 24—28.
265. *Цхай В.А.* Некоторые особенности электронной структуры кубических окислов и карбидов металлов IVa и Va подгрупп и экранирование *Me—Me*-связей: Автореф. дис. . . . докт. хим. наук. — Киев. — 1973. — 35 с.
266. *Фесенко В.В.* Исследование в области испарения и термодинамических свойств тугоплавких соединений: Автореф. дис. . . . докт. хим. наук. — Киев. — 1967. — 31 с.
267. *Самсонов Г.В., Горячев Ю.М., Охремчук Л.М.* и др. Электронный энергетический спектр и физические свойства NbC_x// Укр. физ. журнел. — 1977. — Т. 22. — № 2. — С. 265—270.
268. *Bilz H.* Uber Elektronenzustände von Hartoffen mit Natrium — chloridstruktur// Z. Phys. — 1958. — Bd 153. — S. 338.
269. *Жуков В.П., Ивановский А.Л., Губанов В.А.* и др. x_α-кластерные расчеты электронной структуры карбидов и нитридов гафния и тантала// ЖНХ. — 1980. — Т. 25. — Вып. 2. — С. 318—327.
270. *Жуков В.П., Губанов В.А., Иеновский Л.А., Швейкин Г.П.* Оценка энергии химического связывания в TiC, TiN, VC, VN по результатам кластерных ВМГ-расчетов// ЖНХ. — 1980. — Т. 25. — Вып. 3. — С. 639—646.
271. *Самсонов Г.В., Горячев Ю.М., Охремчук Л.Н.* и др. Электронный спектр и физические свойства карбидов переходных металлов в области гомогенности// Изв. вузов. Физика. — 1977. — № 1. — С. 42.
272. *Ihara H., Hirabayachi M., Nekagava H.* Electronic band structures and *X*-ray photoelectron spectra of ZrC, HfC and TaC// Phys. Rev. B. — 1976. — V. 14. — № 4. — P. 1707.
273. *Рябин В.А., Остроумов Н.А., Свит Т.Ф.* Термодинамические свойства веществ: Справочник. — Л.: Химия. — 1977. — 389 с.
274. *Ramgvist L., Hamrin K., Johansson* et al. Charge transfer in transition metal carbides and related compounds studied by ESCA// Phys. Chem. Solids. — 1969. — V. 30. — P. 1835.
275. *Remgvist L.* Preparation properties and electronic structure of refractory carbides and related compounds// Iernkontrorets. ann. — 1969. — V. 153. — P. 159.
276. *Schwarz K., Neckel A.* Berechnungen der Röntgenemssionsspectren, von VC and VN — Berichte der Bunsen Geselschaft phys.// Chem. — 1975. — Bd. 79. — № 11. — S. 1071.
277. *Neckel A., Rastl P., Eibler R.* et al. Resuits of selfconsistent band-structure calculation for ScN, ScO, TiC, TiN, TiO, VC, VN, VO// J. Phys. C. — 1976. — V. 9. — № 2. — P. 579.
278. *Nickel A., Rastl P., Scwarz K., Eibber—Mechtler R.* Berechnunger der Bandstructuren nichtstöchiometrischen Vanadium — carbide VC_x// Z. Naturforsch. — 1974. — Bd 29. — № 1. — S. 107.
279. *Мохрачева Л.Н., Цхай В.А., Гельд П.В.* Зонная структура монокарбида титана// ДАН СССР. — 1977. — Т. 232. — № 1. — С. 97—100.
280. *Gubanov V.A., Kurmaev E.Z., Schweikin G.P.* *X*-ray emission spectra and chemical Bonding in TiC, TiN and TiO// J. Phys. Chem. Solids. — 1977. —V. 38. — P. 201—212.
281. *Харламов А.И.* Природа химической связи в карбидах и нитридах *d*-металлов// Теорет. и эксп. химия. — 1981. — Т. 17. — № 4. — С. 515—526.
282. *Kasimov B.C., Gubanov V.A., Kurmaev E.Z.* *X*-ray emission spectra and electronic structure of VO, VN, VC// J. Phys. Chem. Solids. — 1975. — V. 36. — P. 861.
283. *Жураковский Е.А.* Электронная структура тугоплавких соединений. — Киев: Наукова думка. — 1976. — 383 с.
284. *Runble R.E.* A new interpretation of interstitial compounds: metallic carbides, nitrides and oxides of composition MX// Acta crystallogr. — 1948. — V. 1. — № 3. — P. 180—187.
285. *Уменский Я.С.* Карбиды твердых сплавов и родственные вещества// Изв. сектора физ-хим. анализа. — 1943. — Т. 16. — № 1. — С. 127—148.
286. *Dempsey E.* Bonding in the Refractory Hand — Metals. — Phil. Mag. — 1963. — V. 8. — № 86. — P. 285—294.
287. *Klime I.* Density of states and *X*-ray spectra of TiC_xN_{1-x}// J. Phys. C. — 1982. — V. 15. — № 4. — P. 689.
288. *Costa P., Conte R.R.*// Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology/ Ed *Waber I.T., Chiotti P., Miner W.N.* — Inst. Metals. Div., Spec. Rep. № 13, p. 13—14. Erwards, Ann. Arbor., Michigan, 1967. — P. 13—14.
289. *Costa P., Conte R.R.*// Ibid. — P. 3.
290. *Lye R., Logothetis E.* Optical properties and band structure of titanium carbide// Phys. Rev. — 1966. — V. 147. — P. 622.
291. *Ern V., Switendig A.* Electronic Band structure of TiC, TiN and TiO// Phys. Rev. — 1965. — V. 137. — P. 127.
292. *Conglin I., Silversmith D.* Energetig band structure and bond mechanism of TiC// Internat. I. Quant. Chem. — 1968. — V. 25. — P. 243.
293. *Herman F., Skilman S.* Atomic Structure Calculations, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.Y. — 1963.
294. *Самсонов Г.В., Упадхая Г.Ш., Нешпор В.С.* Физическое материаловедение карбидов. — Киев: Наукова думка. — 1974. — 455 с.
295. *Ivanovsky A.L., Gebanov V.A., Shveikin G.P., Kurmaev E.Z.* (*Ивановский А.Л., Губанов В.А., Швейкин Г.П., Курмаев Е.З.*). Electronic structure and chemical Bonding in nonstoichiometric compounds of refractory transition metels of the IVa and Va subgroups// J. Less. — Common Metals. — 1981. — V. 78. — P. 1—17.
296. *Андриевский Р.А., Ланин А.Г., Рымашевский Г.А.* Прочность тугоплавких соединений. — М.: Металлургия. — 1974. — 231 с.
297. *Каримов И., Эм В.Т.* и др. Нейтронографическое исследование упорядочения в карбидах титана и циркония// Изв. АН УзССР. Сер. физ-мат. наук. — 1979. — № 4. — С. 81—88.
298. *Ощерин Б.Н.* О расчете энергии атомизации карбидных и нитридных фаз внедрения// Высокотемпературные неорганические соединения. — Киев: Наукова думка. — 1965. — С. 196—198.
299. *Дубровская Л.Б., Борухович А.С., Матвеенко И.И.* и др. Магнитная восприим-

чивость, электросопротивление и эффект Холла твердых растворов TiC_xN_{1-x}/ Физика металлов и металловедениа. — 1971. — Т. 32. — Вып. 3. — С. 555—561.
300. *Митрофанов Б.В., Плаксин Е.К., Швейкин Г.П., Любимов В.Д.* Синтез и некоторые физико-химические свойства керметов на основе карбонитрида титане/ Изв. АН СССР. Неорг.матер. — 1974. — Т. 10 — № 6. — С. 1001.
301. *Ивановский А.Л., Губанов В.А., Швейкин Г.П.* Электронная структура и рентгеновские эмиссионные спектры карбонитридов титана/ ЖНХ. — 1979. — Т. 24. — Вып. 3. — С. 629—641.
302. *Брытов А.И., Нешпор В.С., Ромащенко Ю.Н.* и др. Рентгеноспектральное исследование тройных соединений Ti_xV_yC, TiC_xO_y, TiC_xN_y с решеткой типа NaCl/ Изд. АН СССР. Сер. физ. — 1973. — Т. 38. — № 3. — С. 572—581.
303. *Мохрачева Л.П., Цхей В.А., Гельд П.В.* Зонная структура и химическая связь в мононитриде титана/ ДАН СССР. — 1977. — Т. 233. — № 4. — С. 885—888.
304. *Mochracheve L.P., Tskai V.A., Geld P.V.* Chemical Binding an Energe Band Structure of vanadium monocarbide/ Phys. St. Sol. (b). — 1977. — V. 84. — № 2. — P. 465—471.
305. *Иванов Н.А.* Упругие и теплофизические свойства карбонитридов и оксикарбидов титана, циркония и ниобия: Автореф. дис. . . . канд. техн. наук. — Свердловск. — 1975. — 118 с.
306. *Иванов Н.А., Андреева А.П., Алямовский С.И., Митрофанов Б.В.* Упругие свойства нестехиометрических карбонитридов титана/ Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1976. — Т. 12. — № 7. — С. 1209—1211.
307. *Dubrovskeya L.B., Mitrofanov B.V., Nazarove S.Z.* et al. Magnetig susceptibility and electric ressistivity of non-stoichiometric titanium carbonitrides/ Phys. stat. Sol. (a). — 1974. — V. 25. — № 2. — P. 167—171.
308 *Вильк Ю.И.* О характере изменения микротвердости в поле гомогенности карбонитрида титане/ Порошковая металлургия. — 1978. — № 6. — С. 70—74.
309. *Нешпор В.С., Климашин Г.М., Никитин В.П.* Исследование гальваномагнитных и электрических свойств сплавов TiC—TiO, TiN—TiO, TiC—TiN и ZrC—ZrN/ Тугоплавкие карбиды. — Киев: Наукова думка. — 1970. — С. 169—182.
310. *Брытов А.И., Нешпор В.С., Ромащенко Ю.Н., Никитин В.П.* Рентгеноспектральное изучение энергетического строения, металлоподобных карбонитридов и оксикарбидов титана/ Физика металлов и метелловедение. — 1974. — Т. 37. — № 5. — С. 905—911.
311. *Богомолов Г.Д., Швейкин Г.П., Алямовский С.И.* и др. Физико-химические свойства оксинитридов и карбонитридов титана/ Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1975. — Т. 11. — № 2. — С. 230—235.
312. *Мохрачева Л.П., Гельд П.В., Цхай В.А.* Зонная структура ZrC и особенности электронного строения твердых растворов на основе ZrC, ZrN, TiC и TiN/ Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1983. — Т. 19. — № 2. — С. 223—227.
313. *Билык И.И.* Перспективы использования карбонитридов в качестве твердой составляющей металлокерамических твердых сплавов/ Порошковая металлургия. — 1972. — № 6. — С. 47.
314. *Билык И.И., Навроцкий Б.С., Шарапов В.Г.* Металлокерамические твердые сплавы/ Порошковая металлургия. — 1972. — № 7. — С. 28.
315. *Горячев Ю.М., Ковенская Б.А., Самсонов Г.В.* Расчет электронного спектра соединений пераходных металлов методом ГО—ЛКАО/ Изв. вузов. Физика. — 1974. — № 8. — С. 86—92.
316. *Меррел Дж., Кетл С., Теддер Дж.* Теория валентности: Пер. с англ. — М.: Мир.— 1968. — 520 с.
317. *Хохштрассер Р.* Молекулярные аспекты симметрии: Пер. с англ. М.: Мир. — 1958. — 384 с.
318. *Джаффе Г., Орчин М.* Симметрия в химии: Пер. с англ. — М.: Мир. — 1967. — 231 с.

319. *Mulliken R.S.* Modic formula structure of Bond energies and isovalent hibridization/ J. Phys. Chem. — 1955. — V. 56. — № 3. — P. 295—311.
320. *Чаркин О.П., Дяткина М.Е.* Орбитальные потенциалы ионизации атомов и ионов в валентных конфигурациях. Элементы IV и V периодов/ Строение молекул и квентовая химия. — Киев: Наукова думка. — 1970. — С. 151—163.
321. *Чаркин О.П., Бобыкина Г.В., Дяткина М.Е.*/ Там же. — С. 163—175.
322. *Бацанов С.С., Звягина Р.А.* Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов. Т. II. — Новосибирск: Наука. — 1966.
323. *Бацанов С.С., Кожевина Л.И.* Интегралы перекрывания. Т. II. — Новосибирск: Наука. — 1969.
324. *Цхай В.А., Гельд П.В.* Влияние экранирования и величин перекрывания орбит на некоторые свойства окислов и карбидов/ ЖСХ. — 1964. — Т. 5. — № 2. — С. 275—280.
325. *Цхай В.А., Гельд П.В.* Фазовые и структурные особенности кубических окислов и карбидов метеллов IV и V групп и их связь с электронным строением/ Тр. Ин-та химии УФ АН СССР. — 1966. — Вып. 9. — С. 3—8.
326. *Цхай В.А.* Некоторые особенности электронной структуры карбидов и окислов металлов IVа и Vа подгрупп и экранирование *Me—Me*-связей. Автореф. дис. . . . докт. хим. наук. — Свердловск. — 1972.
327. *Duwerz P., Odell F.* Phase relations hips in the binary systems of nitrides and carbides of zirconium, niobium, titanum and vanadium/ J. Electrochem. — 1950. — V. 97. — P. 299—304.
328. *Brauer G., Lesser R.* The carbonitrides of niobium/ Z. Metallkun. — 1953. — Bd 50.— S. 487—492.
329. *Brauer G., Schnell W.D.* Carbide nitrides of vanadium/ J. Less.—Common Metals. — 1964. — V. 7. — P. 23—30.
330. *Кравчик А.Е., Нешпор В.С.* Изучение структуры порошков карбидов циркония, подвергнутых вибропомолу/ Порошковая металлургия. — 1976. — № 4. — С. 14—19.
331. *Орданьян С.С., Савельев Г.А., Кравчик А.Е., Нешпор В.С.* Влияние помола в различных средах на состав и некоторые свойства NbC/ Порошковея металлургия. — 1977. — № 3. — С. 7—11.
332. *Мацера В.Е., Пугин В.С., Страшинская Л.В.* и др. Измельчение порошков в планетарной центробежной мельнице/ Порошковая металлургия. — 1973. — № 7. — С. 11—17.
333. *Косолапова Т.Я.* Исследования в области карбидов и материалы на их основе/ Карбиды и материалы на их основе. — Киев: ИПМ АН УССР. — 1983. — С. 3—15.
334. *Алексеевский Н.В., Благовещенский Ю.В., Звиададзе Г.Н., Тагиров И.К.* Получение дисперсных порошков карбидов ниобия и тантала/ Порошковая металлургия. — 1980. — № 8. — С. 1—4.
335. *Турчанин А.Г., Митрофанов Б.В., Бабенко С.А., Кузнецов А.А.* Термодинамика содержащих структурные вакансии оксикарбонитридов гафния/ Четвертое Всесоюз. совещ. по химии твердого тела: Тез. докл. — Свердловск. — 1985. — С. 71.
336. *Турчанин А.Г., Гусев А.И., Бабенко С.А., Кузнецов А.А.* Термодинамика дефектных по неметаллу цирконий-ниобиевых карбонитридов при 298 . . . 1500 К/ Там же. — С. 70.
337. *Турчанин А.Г., Бабанко С.А., Гусев А.И., Маруня М.С.* Экспериментальное исследование энтальпии сложных карбонитридов квазибинарной системы ZrN—NbC/ Нитриды (методы получения, свойства и применение) : Тез. докл. — Рига: Зинатне. — 1984. — Т. 1. — С. 63—64.
338. *Турчанин А.Г., Бабанко С.А., Гусев А.И., Незарова С.З.* Энтальпия и теплоемкость цирконий-ниобиевых карбонитридов в интервале 298 . . . 1500 К/ Проб-

лемы калориметрии и химической термодинамики: Докл. на X Всесоюз. конф. МГУ. — Черноголовка. — 1984. — Т. 2. — С. 396—398.
339. *Турчанин А.Г., Бабенко С.А., Гусев А.И., Маруня М.С.* Термодинамические свойства сложных карбонитридов в квазибинарной системе ZrN—NbC в интервале 298 . . . 1500 К// ЖФХ. — 1985.
340. *Турчанин А.Г., Бабенко С.А., Гусев А.И., Назарова С.З.* Термодинамика цирконий-ниобиевых карбонитридов в интервеле 298 . . . 1500 К// Высокотемпературные нитриды и материалы на их основе: Науч. тр./ ИПМ АН УССР. — 1985. — С. 105—115.
341. *Schwars K., Rechter K., Neckel A.* The choice of muffintin sphere radii in APW Band-structure calculation of VC// J. Phys. — 1975. — V. 8. — № 11. — P. 1663.
342. *Mokhracheve L.P., Tskhai V.A., Geld P.V.* Charde distribution and ionisity of the chemical bonds in TiC, VC and TiN// Phys. stat. solidi (b). — 1978. — V. 87. — № 1. — P. 49.
343 *Zabsnic I., Toth L.* Electronic band structure of VC// Phys. Rev. B. — 1973. — V. 8. — № 2. — P. 452.
344. *Klein B.M., Papaconstantopoulos D.A., Boyer L.L.* Linear — combination — of — attomicorbitales — cogerent — potential — approximation studies of carbon vacancies in the substoichiometric refractory monocarbides NbC_x, TaC_x and HfC_x// Phys. Rev. B. — 1980. — V. 22. — № 4. — P. 1946.
345. *Klima I.* Debsity of states of substoichiometric TiC_{1-x}// J. Phys. C. — 1979. — № 8. — P. 3691.
346. *Pflüger J., Fink J., Crecelins G.* et al. Electronic structure of unoccopied states of TiC, TiN and VN by electron — energy — loss — spectroscopy// Solid. State Communs.— 1982. — V. 44. — № 4. — P. 489.
347. *Алешин В.Г., Харламов А.И., Бартницкая Т.С.* Характер межатомного взаимодействия в металлоподобных и ковалентных нитридах// Изв. АН СССР. Неорг. матер. — 1979. — Т. 15. — № 4. — С. 677—680.
348. *Харламов А.И., Алешин В.Г., Прокопенко В.М., Кириллова Н.В.* Взаимосвязь электронных и физико-химических свойств карбидов и нитридов *d*-металлов четвертого периода// Теоретич. и эксперим. химия. — 1980. — Т. 19. — № 5. — С. 730—734.
349. *Алешин В.Г., Харламов А.И., Прокопенко В.М.* Рентгеновские фотоэлектронные спектры металлоподобных карбидов// Изв. АН СССР. Неорг. матер. — 1981. — Т. 17. — № 3. — С. 550—553.
350. *Ramgulst L., Hemrin K., Johensson G.* et al. VC, NbC and TaC with variing carbon content studies by ESCA J. Phys. Chem. Solids. — 1970. — V. 31. № 8. — P. 2669—2672.
351. *Remguist L., Ektig R., Källue E., Noreland E., Menne R.* X-ray study of inner level shifts and band structure of TiC and related compounds// J. Phys. Chem. Solids. — 1969. — V. 30. — № 7. — P. 1849—1860.
352. *Bride V.G., Behe M.K.* X-ray K-absorbtion edge of niobium in some niodium compounds// J. Phys. C. Solid State Phys. — 1973. — V. 6. — № 13. — P. 2241—2248.
353. *Rossini F.D.* Experimental Thermochemistry. N.Y.: — Academic Press. — 1965.
354. *Турчанин А.Г., Терещенко А.П.* Термодинамические свойства нитрида титана в интервеле 0 . . . 3000 К.// Деп. рукопись/ УкрНИИНТИ, № 1323, УК—85.
355. Desorbo Warran, Heat Capacity of Chromium Carbide (Cr_2C_3) fromm 13 to 300 К// J. Amer. Chem. — 1953. — Soc. — V. 75. № 8. — P. 1825.
356. *Kelley K.K., Moore G.E.*// U.S. Bur. Mines Techn. Paptr 662. — 1944.
357. *Oriani R.A., Murphy W.K.* The heat Capacity of Chromium Carbide (Cr_3C_2)// J. Amer. Chem. Soc. — V. 76. — P. 343.
358. *Elliott J.F., Gleiser M.* Thermochemistry for steelmaking. Addision Wesley Publ. Co Mass. — 1960.
359. *Пауков Е.И., Стрелков П.Г., Филаткина В.С.* Теплоемкость при низких температурах, абсолютная энтропия и энтальпия карбида молибдена// ЖФХ. — 1968.— Т. 42. — Вып. 41. — С. 2962.

360. *Meh A.D.*// U.S. Bur. Mines Rept. Invest 6337. — 1963.
361. *Турчанин А.Г., Бабенко С.А.* Термодинамика соединений переменного состава в системе VC_xN_{1-x} в интервале 298 . . . 1500 К// Тез. докл. Третьей Всесоюз. конф. "Термодинамика и материаловедение полупроводников". — М.: Изд-во АН СССР, МВССО СССР. — 1986. — Т. 2 — С. 105.
362. *Турчанин А.Г., Митрофанов Б.В., Бабенко С.А., Ивенко Н.В.* Термодинамические свойства оксикарбонитридов гафния переменного состава в интервале 298 . . . 1500 К. Теплофизика высоких температур. — 1986. — Т. 24. — № 2. — С. 266—270.

петьянцем [17], который отмечал, что использование второго метода сравнительного расчета для однотипных веществ редко приводит к ошибкам прогноза, выходящим за пределы 1 %.

Таким образом, можно считать, что использование второго способа сравнительного расчета энтропии соединений переменного состава одной и той же системы MeC_xN_{1-x} дает достаточно высокую точность результатов (ошибка прогноза не превышает 1 %).

Необходимо отметить, что попытка учесть конфигурационную часть энтропии приводила к резкому возрастанию ошибки прогноза, так как в работе [10] учтена только термическая часть этой функции. По этой причине конфигурационную часть энтропии в используемой методике прогноза не учитывали.

При расчете энтропии карбидов в области гомогенности систему MeC_{1-x} рассматривали как совокупность твердых растворов $MeC-Me$ с пределом растворимости по металлу у нижней границы области гомогенности карбида по углероду. Следует отметить, что зачастую в области гомогенности синтезируют именно путем прессования и спекания соответствующих навесок карбида и металла [57]. Необходимость такого рассмотрения карбида вытекает из того, что для определения коэффициентов A_2 и B_2 в уравнении (3.88) нужно иметь вторую (помимо карбида предельного состава) граничную точку (чистый металл). Возможность предложенного здесь способа расчета энтропии карбидов в области гомогенности рассмотрим на примере экспериментальных данных работы [111] по низкотемпературной теплоемкости и энтропии образцов системы VC_{1-x}, а также наиболее надежных данных по стандартной теплоемкости и энтропии металлического ванадия [112], которые приведены в табл. 6.

Система уравнений, составленная для $VC_{0,861}$ и V, представлена ниже:

$$24{,}85 = A_2 \cdot 32{,}17 + B_2; \qquad (3.95)$$

$$28{,}91 = A_2 \cdot 24{,}89 + B_2. \qquad (3.96)$$

Таблица 6. Проверка надежности расчета энтропии карбидов сравнительным методом

Образец	C_p, Дж/(моль·К)	S^o_{298}, Дж/(моль·К) эксперимент	S^o_{298}, Дж/(моль·К) расчет	Δ, %
$VC_{0,861}$	32,17	24,85	24,85	± 0,00
$VC_{0,830}$	31,76	24,81	25,06	+ 1,00
$VC_{0,712}$	30,38	25,65	25,84	+ 0,74
V	24,89	28,91	28,91	± 0,00

Решение этой системы относительно A_2 и B_2 приводит к следующему уравнению энтропии для образцов VC_{1-x} в области гомогенности:

$$S^o_{298\,VC_{1-x}} = -0{,}5578 C_{p298} + 42{,}79. \qquad (3.97)$$

Подстановка в это уравнение значений $C_{p298}(VC_{0,830}) = 31{,}76$ и $C_{p298}(VC_{0,712}) = 30{,}38$ Дж/(моль·К) дает значения $S^o_{298}(VC_{0,830}) = 25{,}06$ и $S^o_{298}(VC_{0,712}) = 25{,}84$ Дж/(моль·К).

Как видно из приведенных выше данных, эти величины в пределах 1 и 0,74 % соответственно согласуются с экспериментально наблюдаемыми. Это позволяет сделать вывод о надежности предложенного способа определения энтропии нестехиометрических карбидов в области гомогенности (ошибка не превышает 1 %).

Этот способ использовали не при стандартных условиях, а при температуре 1200 К, полагая, что ошибка определения энтропии при этом возрастает не более чем в 2 раза и составит ~ 2 %. Если это так, то точность расчета абсолютной энтропии будет сравнима с точностью значений теплоемкости карбидов при указанных температурах.

Рассмотрим теперь более подробно методику расчета значений стандартных энтальпий образования карбонитридов.

При отсутствии экспериментальных значений этой величины в фундаментальной работе АН СССР [24] принята методика расчета, основанная на условии равенства средней энергии связи в родственных соединениях. Применительно к карбонитридам состава MeC_xN_{1-x} это означает, что, рассматривая карбонитрид как квазибинарную систему $MeC - MeN$, энтальпию образования его можно определить исходя из уравнения

$$\Delta H^o_{f298}(MeC_xN_{1-x}) = x\Delta H^o_{f298}(MeC) + (1-x)H^o_{f298}(MeN). \qquad (3.98)$$

Подставляя в уравнение (3.98) стандартные энтальпии образования карбида и нитрида металла, можно получить уравнение зависимости стандартной энтальпии карбонитрида от параметра x в формуле MeC_xN_{1-x}. Этот прием использован в нашей работе при расчете термодинамических свойств карбонитридов и основных реакций их получения (см. главы 6...8).

Для краткого изложения материала в последующих главах рассмотрим здесь схемы расчета термодинамических свойств исследуемых веществ и термодинамических параметров соответствующих реакций их получения.

Как уже было отмечено, исследование энтальпии и теплоемкости карбидов в области гомогенности выполнено в интервале 1200...2500 К. Для этого температурного интервала табулированы их основные термодинамические свойства. Значения энтальпии и теплоемкости табулированы с помощью полиномов (3.28) ... (3.31). Для нахождения